

**Über Ringschlußreaktionen ausgehend von
2-Nitro- und 2-Amino-diphenyl-Derivaten**

Maximilian Schwarz



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555215_0103

Über Ringschlussreaktionen ausgehend von 2-Nitro-
und 2-Amino-diphenyl-Derivaten

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Maximilian Schwarz

aus

Garmisch-Partenkirchen

Juni 1958

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. H. Stetter
2. Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Juli 1958

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. H. Stetter

im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von Oktober 1955 bis April 1958 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Stetter, danke ich für seine stets bewiesene Hilfsbereitschaft und grosszügige Förderung.

Herrn Prof. Dr. R. Huisgen, Direktor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität München, danke ich für die Möglichkeit, meine Arbeit im Institut durchzuführen.

Ferner gilt mein Dank allen Studenten, die durch präparative Mithilfe an der Durchführung dieser Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsübersicht

Theoretischer Teil	Seite
A) Einleitung	1
B) Synthese des 4. 5. 9. 10-Tetra-azapyrens	2
1. Über die bisherigen Versuche zur Bildung des Tetra-azapyren-Ringsystems	2
2. Übersicht der im ersten Teil durchgeführten Arbeit	3
3. Untersuchungen zur Phenazonbildung	5
Bisher bekannte Möglichkeiten zur Darstellung des Phenazons ·	5
4. Durchführung der Reaktionsfolge	6
Darstellung des Phenazons	6
Darstellung des 4. 5. 9. 10-Tetraazapyrens	8
Eigenschaften des 4. 5. 9. 10-Tetra-azapyrens	9
UV-Spektren des Pyrens, des 4. 9-Diazapyrens und des 4. 5. 9. 10-Tetraazapyrens	10
C) Neue Methoden der Carbazol-Ringbildung	12
1. Die wichtigsten bisher bekanntgewordenen Carbazolsynthesen ·	12
2. Darstellung der 2'-Nitro-phenyl-benzochinone	14
3. Reduktionen der 2'-Nitro-phenyl-benzochinone ohne Ringschluss	15
a) Reduktion zu den 2'-Nitro-phenyl-hydrochinonen	15
b) Reduktion zu den 2'-Amino-phenyl-hydrochinonen	16
4. Ringschlussreaktionen zum Carbazol	18
a) Carbazolbildung aus Derivaten des 2'-Nitro-phenyl-benzochinons	18
b) Carbazolbildung aus Derivaten des 2'-Nitro-phenyl-hydrochinons	18
c) Carbazolbildung aus Derivaten des 2'-Amino-phenyl-hydrochinons	19
5. Möglichkeiten und Abgrenzung der Carbazolbildung	21

Darstellung des 2, 2'-Dinitro-diphenyls (I)	27
Darstellung des 2, 2'-Diamino-diphenyls (II)	27
Darstellung des Phenazons (III)	27
Darstellung des 2, 6, 2' 6'-Tetranitro-diphenyls (IV)	28
Darstellung des 2, 6, 2' 6'-Tetraamino-diphenyls (V)	28
Versuche zur Darstellung des 4, 5, 9, 10-Tetraazapyrens (VI)	29
Darstellung des 4, 5, 9, 10-Tetraazapyrens (VI)	30
Darstellung des 2'-Nitro-phenyl-benzochinons (VII)	31
Darstellung des 2'-Nitro-4'-methyl-phenyl-benzochinons (VIII)	32
Darstellung des 2'-Nitro-4'-methoxy-phenyl-benzochinons (IX)	33
Darstellung des 2'-Nitro-4'-chlor-phenyl-benzochinons (X)	33
Darstellung des 2'-Nitro-5'-chlor-phenyl-benzochinons (XI)	34
Darstellung des 2'-Nitro-phenyl-hydrochinons (XII)	34
Darstellung des 2'-Nitro-4'-methyl-phenyl-hydrochinons (XIV)	36
Darstellung des 2'-Nitro-4'-methoxy-phenyl-hydrochinons (XVI)	37
Darstellung des 2'-Nitro-4'-chlor-phenyl-hydrochinons (XVIII)	38
Darstellung des 2'-Nitro-5'-chlor-phenyl-hydrochinons (XX)	39
Darstellung des 2'-Amino-4'-methyl-phenyl-hydrochinons (XXI)	39
Darstellung des 2'-Amino-4'-methoxy-phenyl-hydrochinons (XXII)	40
Darstellung des 2'-Amino-4'-chlor-phenyl-hydrochinons (XXIV)	41
Darstellung des 2'-Amino-5'-chlor-phenyl-hydrochinons (XXV)	42
Darstellung des 2'-Amino-phenyl-hydrochinons (XXVI)	42
Darstellung des 3-Oxy-carbazols (XXVIII)	44
a) aus 2'-Nitro-phenyl-benzochinon (VII)	44
b) aus 2'-Nitro-phenyl-hydrochinon (XII)	44
c) aus 2'-Amino-phenyl-hydrochinon (XXVI)	44
Darstellung des 2-Methyl-6-oxy-carbazols (XXX)	45
a) aus 2'-Nitro-4'-methyl-phenyl-benzochinon (VIII)	45
b) aus 2'-Amino-4'-methyl-phenyl-hydrochinon (XXI)	45
Darstellung des 2-Methoxy-6-oxy-carbazols (XXXII)	46
a) aus 2'-Nitro-4'-methoxy-phenyl-benzochinon (IX)	46
b) aus 2'-Amino-4'-methoxy-phenyl-hydrochinon (XXII)	47
Darstellung des 2-Chlor-6-oxy-carbazols (XXXIII)	48
Darstellung des 3-Chlor-6-oxy-carbazols (XXXIV)	48
Darstellung des 3, 6-Dioxy-carbazols (XXXV)	49
Darstellung des 3, 6-Dimethoxy-carbazols (XXXVI)	49
Darstellung des 2, 2'-Diamino-5, 5'-dimethoxy-diphenyls (XXXVII)	50

Darstellung des 2.5-Dimethoxy-2'-nitro-diphenyls (XXXVIII)	50
Darstellung des 2.5-Dimethoxy-2'-amino-diphenyls (XXXIX)	51
Darstellung des 2.5-Diazetoxy-2'-amino-diphenyls (XL)	51
Darstellung des 2.5-Diazetoxy-2'-amino-4'-methoxy-diphenyls (XLI)	52
Darstellung des 2.5-Diazetoxy-2'-amino-4'-chlor-diphenyls (XLII)	52
Darstellung des 2-Nitro-2'-methoxy-diphenyls (XLIV)	53
Darstellung des 2-Amino-2'-methoxy-diphenyls (XLV)	53
Darstellung des 2-Nitro-2'-oxy-diphenyls (XLVI)	54
Darstellung des 2-Amino-2'-oxy-diphenyls (XLVII)	54
Literaturverzeichnis	55

Theoretischer Teil

A) Einleitung

Ziel und Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, Reaktionen der in 2-Stellung substituierter Diphenyle, im Hinblick auf die Herstellung heterocyclischer Verbindungen der Phenazon- und Carbazolreihe, zu untersuchen.

Die Ringschlussreaktion zum Phenazon sollte dabei in völliger Analogie auf die Darstellung des bisher unbekannten 4. 5. 9. 10-Tetraazapyrens übertragen werden.

Zur Darstellung von Verbindungen in der Carbazolreihe interessierten vor allen Dingen Nitro- und Aminodiphenyle, die es ermöglichen sollten verschiedene substituierte Carbazole auf möglichst einfache Art und Weise darzustellen.

Diese Fragestellung bedingt zwangsläufig eine Zweiteilung der Arbeit, wobei im ersten Teil die Reaktionen zur Darstellung des Phenazons und Tetraazapyrens und im zweiten Teil die Carbazolsynthesen behandelt werden.

B) Synthese des 4.5.9.10-Tetraazapyrens

1. Über die bisherigen Versuche zur Bildung des Tetraazapyren-Ringsystems.

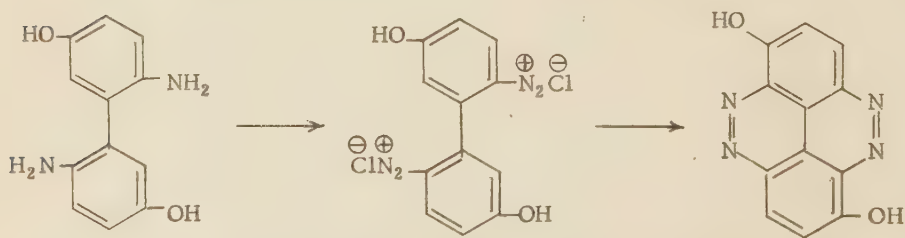
W. BORSCHÉ u. D. RANTSCHÉFF (1) beschrieben 1911 Versuche zur Synthese des 4.5.9.10-Tetraazapyrens. Ähnlich der Phenazon-Bildung aus 2.2'-Dinitro-diphenyl sollte 4.5.9.10-Tetraazapyren durch geeignete Reduktion des 2.6.2'6'-Tetranitro-diphenyls dargestellt werden.



W. BORSCHÉ u. D. RANTSCHÉFF mussten diesen Plan jedoch aufgeben, da es ihnen nicht gelang, bei der Darstellung des bis dahin unbekannten 2.6.2'6'-Tetranitro-diphenyls, über ganz geringe Ausbeuten hinauszukommen.

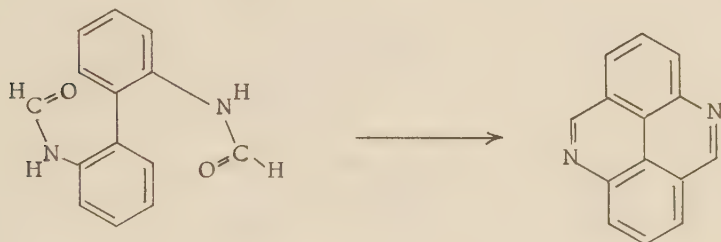
E. E. ROSS (25), versuchte 1955 vergeblich ein Dioxy-Derivat des 4.5.9.10-Tetraazapyrens darzustellen.

E. E. ROSS ging dabei vom 2.2'-Diamino-5.5'-dioxy-diphenyl aus, welches durch eine intramolekulare Kupplung seines Diazoniumsalzes in das 1.6-Dioxy-4.5.9.10-tetraazapyren übergeführt werden sollte.

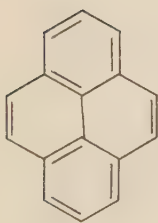


Es gelang jedoch nicht, dieses 1.6-Dioxy-4.5.9.10-tetraazapyren auf diesem Wege darzustellen. Die Ursache dafür dürfte wohl in der leichten Oxydierbarkeit des sehr oxydationsempfindlichen 2.2'-Diamino-5.5'-dioxy-diphenyls durch die verwendete salpetrige Säure liegen, wobei das entstehende Chinonimin der beabsichtigten Ringschlussreaktion natürlich nicht mehr zugänglich ist.

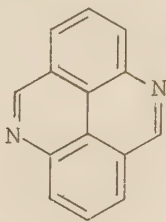
G. H. BADGER u. W. F. H. SASSE (2) veröffentlichten im Januar vorigen Jahres eine Methode, 4. 9-Diazapyren darzustellen. Sie gingen dabei von 2. 2'-Diformamido-diphenyl aus, welches mit Hilfe von Aluminiumchlorid zu 4. 9-Diazapyren cyclisiert wurde.



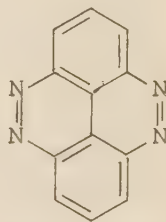
Diese Verbindung ist im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit insofern von Bedeutung, als sie ein strukturelles Bindeglied zwischen Pyren und 4. 5. 9. 10-Tetraazapyren darstellt.



Pyren



4. 9-Diazapyren



4. 5. 9. 10-Tetra-
azapyren

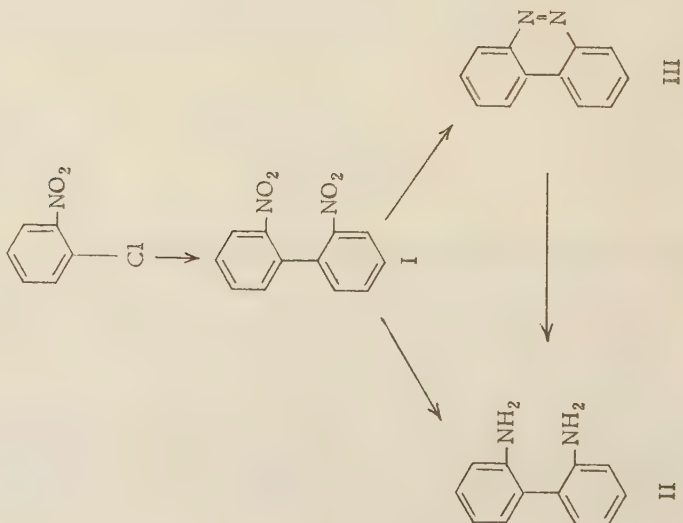
2. Übersicht der im ersten Teil durchgeführten Arbeit.

Der Plan von W. BORSCHKE u. D. RANTSCHKEFF wurde wieder aufgenommen, nachdem es gelungen war, bei der Darstellung des als Ausgangsmaterial notwendigen 2. 6. 2' 6'-Tetranitro-diphenyls nach einem neuen Verfahren bedeutend günstigere Ausbeuten zu erzielen.

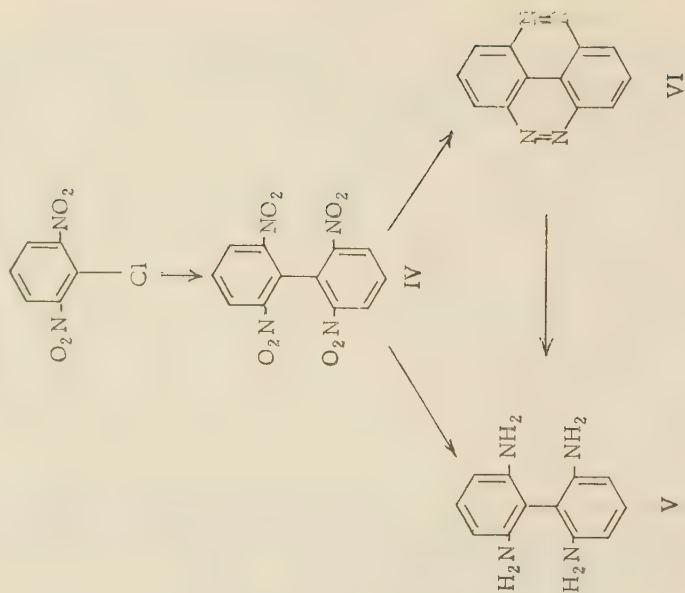
Da sich aber sehr bald herausstellte, dass die einfache Übertragung der Darstellung des Phenazons auf die des 4. 5. 9. 10-Tetraazapyrens nicht zum Ziele führte und man Reaktionsbedingungen wählen musste, die bisher in der Phenazonreihe noch nicht üblich waren, bestand eine weitere Aufgabe darin, die Darstellung des Phenazons und die des 4. 5. 9. 10-Tetraazapyrens, in völliger Analogie zueinander, nach diesen neuen Reaktionsmethoden durchzuführen.

Formelschema

Phenazonreihe



Tetraazapyrenreihe



3. Untersuchungen zur Phenazonbildung.

Bisher bekannte Möglichkeiten zur Darstellung des Phenazons.

Zur Darstellung des Phenazons, welches in der chemischen Literatur oft auch als Diphenazon, Dibenzopyridazin, 2.2'-Azodiphenyl, Benzo(c)cinnoline oder als 3.4-Benzo-cinnoline bezeichnet wird, wird im allgemeinen von 2.2'-Dinitrodiphenyl ausgegangen, welches nach einer der verschiedenen Methoden reduziert wird.

F. ULLMANN u. J. BIELECKI (3) erhielten 2.2'-Dinitro-diphenyl in 76proz. Ausbeute durch Erhitzen von o-Brom-nitrobenzol mit Sand und Kupferbronze auf 210°C und anschliessendem Auskochen des abgekühlten Gemisches mit Benzol.

F. ULLMANN u. L. FRENZEL (4) stellten 2.2'-Dinitro-diphenyl durch Einwirkung einer salzsauren CuCl-Lösung auf eine schwefelsaure Diazonium-salzlösung des o-Nitranilins her. Als Nebenprodukt bekamen sie dabei o-Chlornitrobenzol.

F. R. SHAW u. E. E. TURNER (5) verriechen o-Chlornitrobenzol mit Kupferbronze bei 260-265°C und zogen anschliessend das gebildete Dinitro-diphenyl mit o-Dichlorbenzol aus. Sie erhielten dabei das gewünschte Produkt in 60proz. Ausbeute.

Wird 2.2'-Dinitro-diphenyl im sauren oder neutralen p_{H} -Bereich hydriert, so resultiert 2.2'-Diamino-diphenyl. Neben den verschiedenen chemischen Reduktionsmethoden interessierten vor allen Dingen die bisher veröffentlichten katalytischen Hydrierungen des 2.2'-Dinitro-diphenyls.

S. D. ROSS, G. J. KAHAN, W. A. LEACH (6) berichteten über eine Möglichkeit, 2.2'-Dinitro-diphenyl mit PtO_2 als Katalysator in einer Lösung von absolutem Äthanol und Essigester bei 2-3 Atmosphären Druck zu hydrieren. Sie erreichten dabei eine Ausbeute von 96% d. Th.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit war die katalytische Reduktion des 2.2'-Dinitro-diphenyls mit Raney-Nickel als Katalysator zu dem entsprechenden Diamino-diphenyl von ganz besonderem Interesse.

J. C. EVERETT u. W. C. J. ROSS (7) berichteten nun, dass sie vergebens versucht hätten, durch einfache katalytische Reduktion des 2.2'-Dinitro-diphenyls mit Raney-Nickel-Katalysator in alkoholischer Lösung bei Normaldruck 2.2'-Diamino-diphenyl zu erhalten. Sie erhielten vielmehr nach 8stündiger (!) Hydrierung nur Phenazon. Auch S. D. ROSS, G. J. KAHAN u. W. A. LEACH (6) wiesen auf dieses Versuchsergebnis hin. Auf dieses

merkwürdige Resultat wird (s. unten) nochmals eingegangen.

Wird 2. 2'-Dinitro-diphenyl jedoch nicht im sauren oder neutralen pH -Bereich, wie dies bei der Darstellung des 2. 2'-Diamino-diphenyl der Fall ist, sondern im alkalischen Medium reduziert, so wird Phenazon erhalten.

E. TÄUBER (8) stellte 1891 als erster Phenazon in 58proc. Ausbeute durch Reduktion des 2. 2'-Dinitro-diphenyl mit Natriumamalgam in Methanol dar.

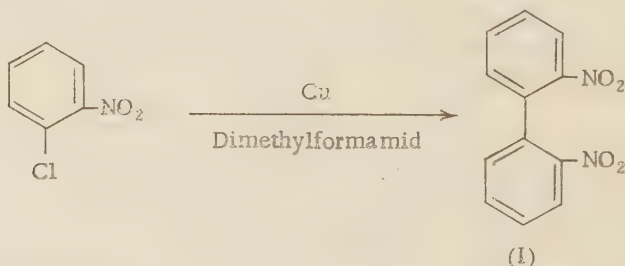
G. M. BADGER, J. H. SEIDLER u. B. THOMSON (9) reduzierten 2. 2'-Dinitro-diphenyl mit $LiAlH_4$ in einem Äther-Benzol-Gemisch und erhielten so Phenazon in 92proz. Ausbeute.

Andere alkalische Reduktionsmethoden wie die Reduktion mit Na_2S (10) (11), Zinkstaub in alkalischer Lösung (12) oder Eisenoxyd (13) ergeben hauptsächlich Phenazon-5-oxyd oder ein Gemisch von Phenazon und Phenazon-5-oxyd.

4. Durchführung der Reaktionsfolge.

Darstellung des Phenazons.

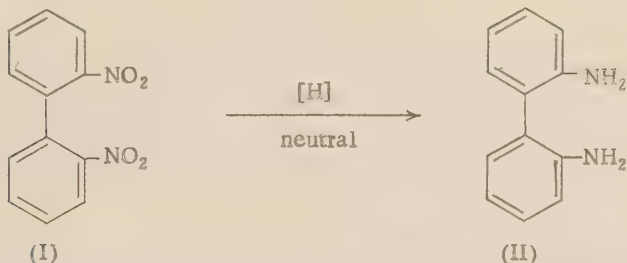
Für die Synthese des Phenazons dient 2. 2'-Dinitro-diphenyl als Ausgangsmaterial, welches durch ULLMANN-Reaktion aus o-Nitrochlorbenzol mit Kupfer in Dimethylformamid in 77proz. Ausbeute dargestellt wurde.



Die Reduktion des 2. 2'-Dinitro-diphenyls (I) mit Wasserstoff zu 2. 2'-Diamino-diphenyl (II) in Gegenwart von Raney-Nickel als Katalysator konnte im Gegensatz zu den Ausführungen von J. C. EVERETT u. W. C. J. ROSS (5) ganz leicht durchgeführt werden; es bildete sich dabei kein Phenazon. Selbst bei der Annahme, dass J. C. EVERETT u. W. C. J. ROSS durch das verwendete Raney-Nickel von der Herstellung her noch genügend Alkali mit in die Reaktion brachten und dadurch Phenazon erhielten, ist es doch merkwürdig, dass bei einer 9stündigen Hydrierung durch den überschüssigen Wasserstoff keine

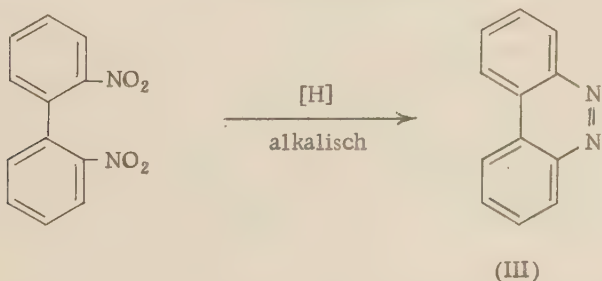
Weiterhydrierung zu 2, 2'-Diamino-diphenyl auftrat.

Zur Darstellung des 2, 2'-Diamino-diphenyls (II) wurde eine alkoholische Suspension des 2, 2'-Dinitro-diphenyls mit Raney-Nickel bei Zimmertemperatur und Normaldruck in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Bereits nach wenigen Minuten war die theoretische Menge Wasserstoff aufgenommen. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde 2, 2'-Diamino-diphenyl zuerst in ölgiger Form erhalten. Durch Umkristallisation aus verdünntem Äthanol fiel es jedoch sofort in reiner Form in einer Ausbeute von 95% d. Th. an.



Auch die Darstellung des Phenazons (III) musste in Anlehnung an die im nächsten Abschnitt beschriebene Hydrierung des 2, 6, 2', 6'-Tetranitro-diphenyls durchgeführt werden.

Es wurde dabei 2, 2'-Dinitro-diphenyl in Gegenwart von Raney-Nickel als Katalysator in einer alkalisch-alkoholischen Lösung bei Zimmertemperatur und Normaldruck hydriert, wobei Phenazon nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches in 50proz. Ausbeute erhalten wurde.



Dieser Reaktionsablauf ist nur eine Frage der Alkalikonzentration; bei zu geringem Alkalizusatz wurde ein Gemisch, bestehend aus Diamino-diphenyl, Phenazon-5-oxyd und Phenazon erhalten.

Wurde bei dieser Reaktion statt Raney-Nickel Pd/Kohle als Katalysator verwendet, so resultierte Phenazon in 90proz. Ausbeute.

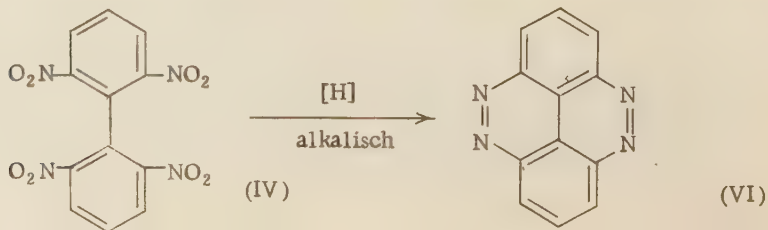
Darstellung des 4. 5. 9. 10-Tetraazapyrens.

Wie bereits bemerkt, musste W. BORSCHÉ u. D. RANTSCHÉFF (1) ihren Plan das 4. 5. 9. 10-Tetraazapyren darzustellen aufgeben, weil es ihnen nicht gelang, das dafür benötigte 2. 6. 2' 6' -Tetranitro-diphenyl in genügender Menge herzustellen. Sie versuchten damals, dieses Tetranitro-diphenyl ausgehend von 2. 6-Dinitro-chlorbenzol durch ULLMANN-Reaktion mittels Kupfer in siedendem Nitrobenzol darzustellen.

Durch Änderung der Reaktionsbedingungen gelang es mir jedoch dieses Ausgangsmaterial in befriedigender Ausbeute zu erhalten. Dazu wurde 2. 6-Dinitro-chlorbenzol (15) mit aktiviertem Kupferpulver (14) vier Stunden in Dimethylformamid bei 145°C behandelt. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnte 2. 6. 2' 6' -Tetranitro-diphenyl (IV) in einer Ausbeute von 50-51% d. Th. erhalten werden.

Bei der katalytischen Reduktion des 2. 6. 2' 6' -Tetranitro-diphenyls (IV) mit Wasserstoff und Raney-Nickel in einer alkoholischen Suspension unter Lichtausschluss resultierte in glatter Reaktion 2. 6. 2' 6' -Tetraamino-diphenyl in einer Ausbeute von 68% d. Th.

Um das im ersten Teil dieser Arbeit liegende Hauptproblem, die Darstellung des 4. 5. 9. 10-Tetraazapyrens (VI) durch Reduktion des 2. 6. 2' 6' -Tetranitrodiphenyls (IV) zu lösen, wurde primär versucht alle bisher für die Bildung des Phenazons (III) bekannten Herstellungsmethoden einfach zu übertragen. Da jedoch alle diese verschiedenen Verfahren, die z. T. in beinahe quantitativer Ausbeute zum Phenazon (III) führten, wie die Reduktion mit Natriumamalgam, Lithiumaluminiumhydrid, Natriumarsenit, Natrium in Methanol und Zink in alkalischer Lösung, hier nicht den gewünschten Erfolg brachten — die wichtigsten dieser Versuche sind im experimentellen Teil näher beschrieben — musste versucht werden, diese Verbindung mit Hilfe anderer Reduktionsmethoden herzustellen. So führte denn auch die Übertragung der in dieser Arbeit beschriebenen neuen Darstellungsmethode des Phenazons (III) auf die Synthese des 4. 5. 9. 10-Tetraazapyrens (VI) zum gewünschten Erfolg.

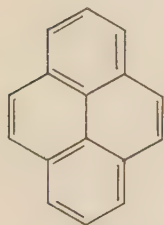


Eigenschaften des 4. 5. 9. 10-Tetraazapyrens (VI).

4. 5. 9. 10-Tetraazapyren ist eine gelb-orange bis gelb-braun gefärbte Verbindung vom Z. P. $> 360^{\circ}\text{C}$, wobei ab 310°C eine rasch zunehmende Zersetzung, jedoch kein Zerfließen der Kristalle beobachtet werden kann.

Die Verbindung kann aus Dimethylformamid oder Nitrobenzol umkristallisiert werden, wobei es durch langsames Abkühlen der Lösung in Form schöner Nadeln erhalten wird. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie z. B. Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol und Ameisensäure ist die Verbindung unlöslich bzw. sehr schwer löslich. Auch in Kampfer löst sich 4. 5. 9. 10-Tetraazapyren nicht, so dass für die Molekulargewichtsbestimmung erst das Lactam der cis-Hexahydro-p-aminobenzoessäure (16) hergestellt werden musste.

Wie bereits auf Seite 3 berichtet, veröffentlichten G. M. BADGER u. W. F. B. SASSE (2) im Januar vorigen Jahres eine Darstellungsmethode für das bis dahin unbekannte 4. 9-Diazapyren. Zum Eigenschaftsvergleich mit dem entsprechenden Kohlenwasserstoff, dem Pyren, nahmen sie ein Ultraviolettpektrum auf, wobei sie feststellen konnten, dass sich beide Spektren sehr ähnlich sind, mit Ausnahme der Banden der 3. Gruppe, welche bedeutend intensiver waren, als die entsprechenden Banden des Pyrens. Da nun das 4. 9-Diazapyren ein strukturelles Bindeglied zwischen Pyren und 4. 5. 9. 10-Tetraazapyren darstellt, musste sich diese Mittelstellung beim Eigenschaftsvergleich dieser drei Verbindungen zeigen. Aus diesem Grunde wurde auch das Ultraviolettpektrum des 4. 5. 9. 10-Tetraazapyrens in 96proz. Äthanol aufgenommen; Löslichkeit ca. 11 mg pro Liter.

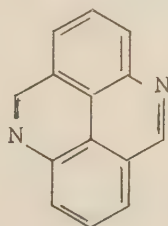


Pyren

Schmp. 150°C

Farbe: hellgelb

Form: Tafeln

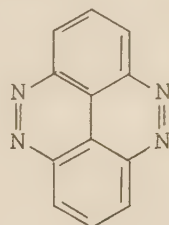


4. 9-Diazapyren

Z. P. 210°C
(ab 200° Dunkelfärbung)

hellbraun

Nadeln



4. 5. 9. 10-Tetraazapyren

Z. P. $>360^{\circ}\text{C}$
(ab 310° Dunkelfärbung)

gelb-braun

Nadeln

Vergleich der Extinktion (1,1%) mit den entsprechenden log-Werten des Pyrens, 4,9-Diazapyren und 4,5,9,10-Tetraazapyrens.

Pyren	230	(4.64)	244	(4.96)	264	(4.42)	308	(4.10)
Diazapyren	236	(4.85)	256	(4.32)	268	(4.40)	305	(4.12)
Tetraazapyren	223	(4.62)	248	(4.23)	280	(4.33)		

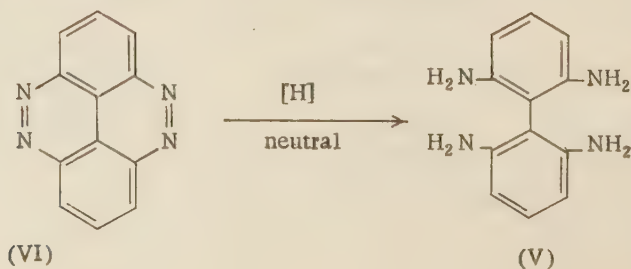
Pyren	320	(4.53)	337	(4.57)	362	(2.64)	366	(2.60)
Diazapyren	318	(4.13)	330	(4.24)	352	(3.82)	362	(3.63)
Tetraazapyren	316	(4.72)	330	(3.77)	350	(3.87)	360	(3.91)

Pyren	376	(2.40)						
Diazapyren	370	(4.02)						
Tetraazapyren	370	(3.93)	400	(3.95)	420	(4.06)		

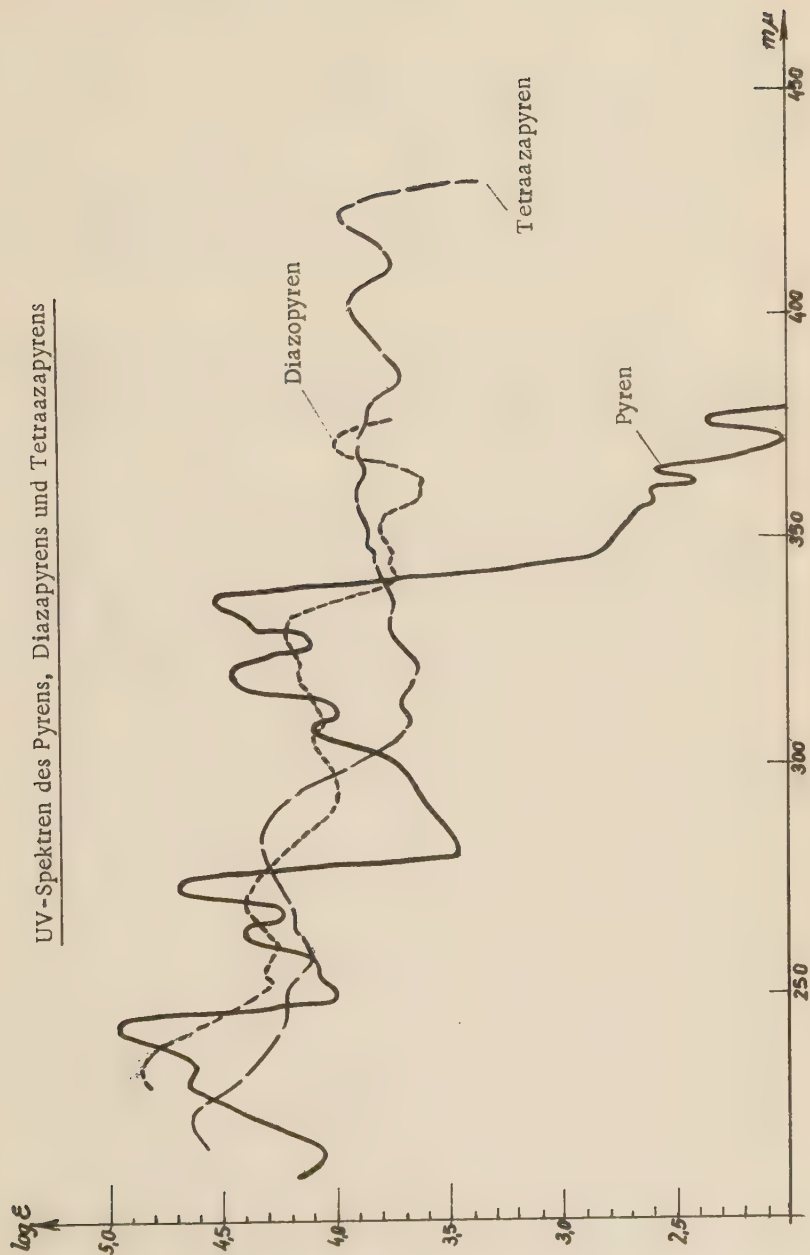
Die schematische Darstellung der UV-Spektren (s. Abb.) wird auf der nächsten Seite wiedergegeben, wobei die Kurve des Pyrens aus dem Sammelwerk „Ultra-violet Spectra of Aromatic Compounds“ von Friedel und Orchin entnommen ist.

4,5,9,10-Tetraazapyren (VI) wurde auch der Zinkstaubsublimation bei 1 mm Druck und etwa 280-290°C unterworfen. Es wurde dabei eine hellbraune bis orange Substanz erhalten, welche in allen Eigenschaften mit dem eingesetzten Tetraazapyren identisch war.

J. RADELL, L. SPIALTER, J. HOLLANDER (17) berichteten im September 1956, dass Phenazon mittels Raney-Nickel und Wasserstoff zu 2,2'-Diamino-diphenyl hydriert werden konnte. Dieses Ergebnis wurde durch einen Versuch bestätigt. Bei dem analogen Versuch, der katalytischen Hydrierung von Tetraazapyren mit Raney-Nickel als Katalysator wurde 2,6,2'6'-Tetraamino-diphenyl in 40-50proz. Ausbeute erhalten.



UV-Spektren des Pyrens, Diazapyrens und Tetraazapyrens



Eine interessante Eigenschaft des Tetraazapyrens (VI) zeigte sich, als es mit 3proz. Natriumamalgam in alkoholischer Suspension in der Wärme behandelt wurde. Die Löslichkeit des Tetraazapyrens erhöhte sich dabei bis auf das ca. 250fache. Mit fortschreitender Lösung des Tetraazapyrens ging die zuerst farblose Suspension in eine grüne Lösung über. Bei dem entsprechenden Versuch in wässriger Suspension wurde eine blaue Lösung erhalten. Bei der anschliessenden Abtrennung des Quecksilbers wurde die Lösung braun und es fiel eine Substanz aus, die in allen Eigenschaften mit dem Tetraazapyren identisch war. Diese gleiche grüne Farbe trat auch kurzzeitig bei dem Reduktionsversuch des Tetranitrodiphenyls mit Zinkstaub in alkalischer Lösung auf.

Biologischer Test

Die Untersuchungen über die biologische Wirksamkeit des 4. 5. 9. 10-Tetraazapyrens, welche auf Veranlassung von Herrn Prof. MIETZSCH an Albinotieren ausgeführt wurden, zeigten weder eine krebserzeugende noch krebshemmende Wirkung.

4. 5. 9. 10-Tetraazapyren rief jedoch bei den untersuchten Tieren eine vitale Rotfärbung der Haut und der Haare hervor, welche an bestimmten Stellen bevorzugt auftrat, so z. B. an den Pfoten, den Ohren, der Schnauze und auf dem Rücken und mehrere Monate lang anhielt.

4. 5. 9. 10-Tetraazapyren wurde bei den Untersuchungen in öliger Lösung, in einer Dosis von 10 mg/kg subcutan angewandt.

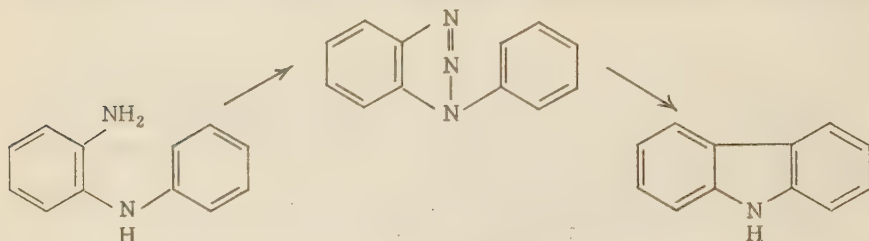
Neue Methoden der Carbazolringbildung

In diesem Teil der Arbeit wurden neue Synthesen verschiedener, substituierter Carbazole durchgeführt, deren besonderer Wert darin liegt, dass sie nach einfachen Methoden solche Carbazol-Derivate zugänglich machen, die bisher nur schlecht oder nicht darzustellen waren.

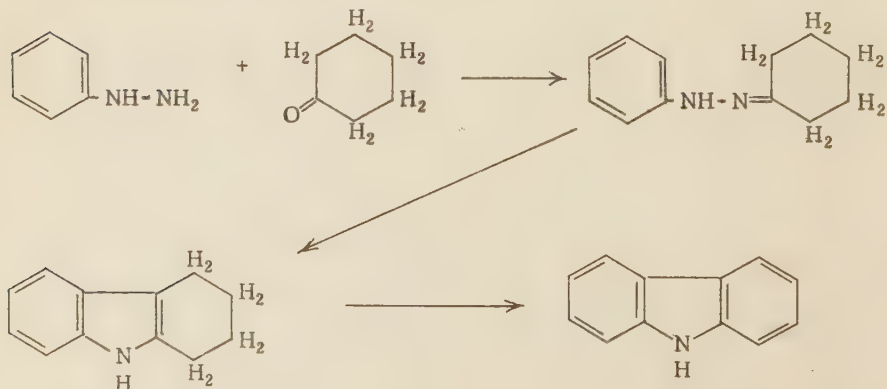
1. Die wichtigsten bisher bekanntgewordenen Carbazolsynthesen.

Die beiden bekanntesten Carbazolsynthesen sind die nach GRAEBE u. ULLMANN und jene nach W. BORSCHÉ, da sie die grösste Anwendungsbreite besitzen.

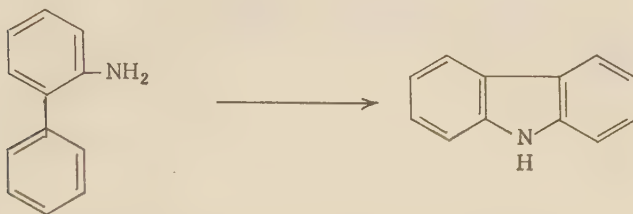
GRAEBE u. ULLMANN gingen bei ihrer Synthese von o-Amino-diphenylamin aus, welches in einer 2-Stufenreaktion in Carbazol übergeführt werden konnte.



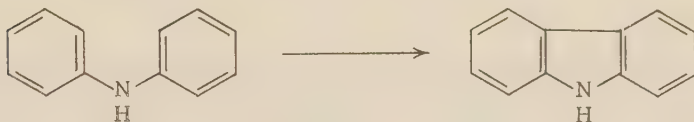
W. BORSCHÉ kondensierte zuerst Phenylhydrazin mit Cyclohexanon und erhielt so nach zwei weiteren Reaktionsschritten Carbazol. Diese Methode wird oft auch als Fischer'sche Carbazolsynthese bezeichnet, da sie ein Beispiel der Fischer'schen Indolsynthese bietet.



Einer weiteren Methode diente o-Amino-diphenyl als Ausgangsmaterial, welches durch Pyrolyse in Gegenwart von Nitroverbindungen Carbazol lieferte.



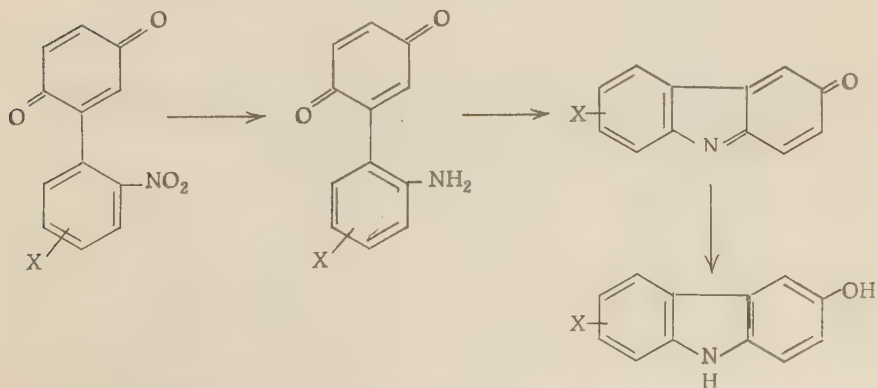
Nach einer vierten Synthese konnte Carbazol aus Diphenylamin gebildet werden, als es in Dampfform durch glühende Röhren geleitet wurde.



Neben diesen hier aufgeführten Carbazolsynthesen gibt es noch eine Reihe anderer Methoden, auf die jedoch in diesem Zusammenhang auf die entsprechende Literatur verwiesen werden muss (18).

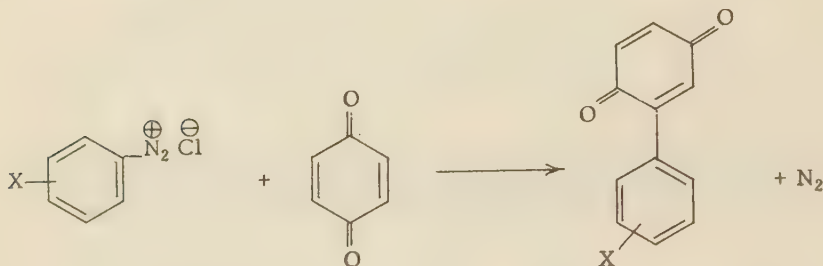
In dieser Arbeit sollte versucht werden 3-Oxy-carbazole darzustellen, wobei als Ausgangssubstanzen zum grössten Teil bisher unbekannte substituierte 2'-Nitro-phenyl-benzochinone gewählt wurden.

Bei diesen Verbindungen besteht die Möglichkeit eines Ringschlusses nach Reduktion der Nitrogruppe.



2. Darstellung der 2'-Nitro-phenyl-benzochinon-Derivate.

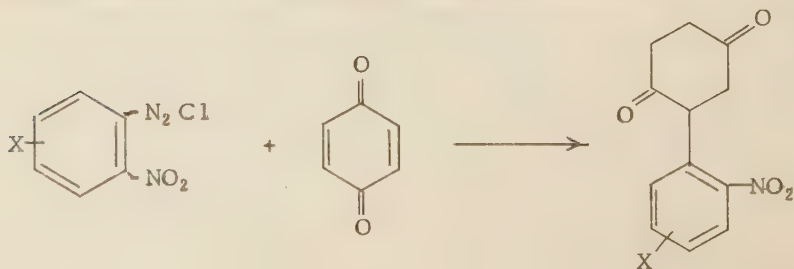
Die Ausgangsverbindungen für diese neuen Carbazolsynthesen wurden nach einer Methode dargestellt, die auf F. GÜNTHER (19) zurückgeht und Parallelen in der Gomberg- und der Meerwein-Reaktion besitzt. Es ist dies eine unter Stickstoffabspaltung verlaufende Reaktion zwischen Chinon und Phenyl-diazoniumsalz.



Nach dieser Synthese wurden bereits viele substituierte Phenyl-benzochinone und -hydrochinone dargestellt (20). Es gelang jedoch lange Zeit nicht, auf diese Weise ein o-Nitro-phenyl-benzochinon darzustellen, obwohl die entsprechenden m- und p-Nitroderivate leicht zugänglich waren. Als Reaktionsprodukte wurden stets nur Harze erhalten.

Erst K. SCHIMMELSCHMIDT berichtete 1950 (21) über die geglückte Darstellung dieser Verbindung.

Bei der Nacharbeitung dieser Vorschrift wurden jedoch neben 2-Nitro-phenyl-benzochinon stets noch Harze als Nebenprodukt erhalten, wodurch die Ausbeute sehr schlecht wurde. Es zeigte sich aber, nach vielen vergeblichen Versuchen, dass diese unangenehme Nebenreaktion zu verhindern war, als die Vorschrift in einigen Punkten abgeändert wurde. Wurden nämlich nicht molare Mengen des o-Nitro-phenyl-diazoniumsalzes mit p-Benzochinon umgesetzt, wie dies K. SCHIMMELSCHMIDT tat, sondern mit 10proz. Überschuss des p-Benzochinons bei einer um das 2-3fache verlängerten Reaktionszeit gearbeitet, so wurde o-Nitro-phenyl-benzochinon in relativ guter Ausbeute erhalten. Auch substituierte 2'-Nitro-phenyl-benzochinone konnten auf diese Weise dargestellt werden.



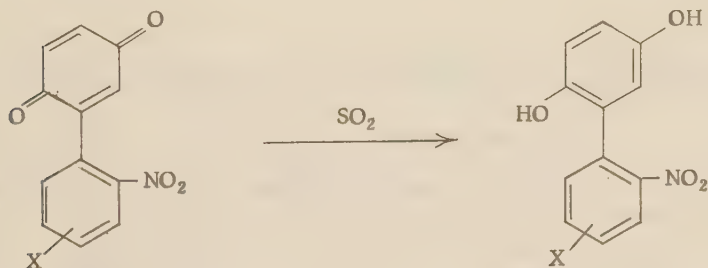
Übersicht über die neu hergestellten 2'-Nitro-phenyl-benzochinone

X	Bezeichnung	Schmp.	Ausbeute
-H	2'-Nitro-phenyl-benzochinon (VII)	102°C	68%
-CH ₃	2'-Nitro-4'-methyl - " (VIII)	164°C	80%
-OCH ₃	2'-Nitro-4'-methoxy- " (IX)	134°C	59%
-Cl	2'-Nitro-4'-Chlor - " (X)	172°C	43%
-Cl	2'-Nitro-5'-Chlor - " (XI)	in reiner Form nicht isolierbar	

3. Reduktion der 2'-Nitro-phenyl-benzochinone ohne Ringschluss.

a) Reduktionen zu den 2'-Nitro-phenyl-hydrochinonen.

Als Reduktionsmittel für diese Reaktion kamen nur solche in Frage, die zwar Chinon zu Hydrochinon reduzieren, die Nitrogruppe dagegen nicht angreifen. Am geeignetsten erwies sich dafür Schwefeldioxyd, welches bis zur Sättigung in eine 30proz. wässrig-methanolische Suspension des Chinons eingeleitet wurde. Die Reduktionen verliefen glatt; nach der Aufarbeitung wurden die entsprechenden Hydrochinone als schön kristallisierte Verbindungen erhalten.



Übersicht über die neu hergestellten 2'-Nitro-phenyl-hydrochinone

X	Bezeichnung	Schmp.	Ausbeute
-H	2'-Nitro-phenyl-hydrochinon (XII)	172°C	64%
-CH ₃	2'-Nitro-4'-methyl - " (XIV)	184°C	75%
-OCH ₃	2'-Nitro-4'-methoxy- " (XVI)	174°C	70%
-Cl	2'-Nitro-4'-Chlor - " (XVIII)	172°C	60%
-Cl	2'-Nitro-5'-Chlor - " (XX)	201°C	26% ⁺⁾

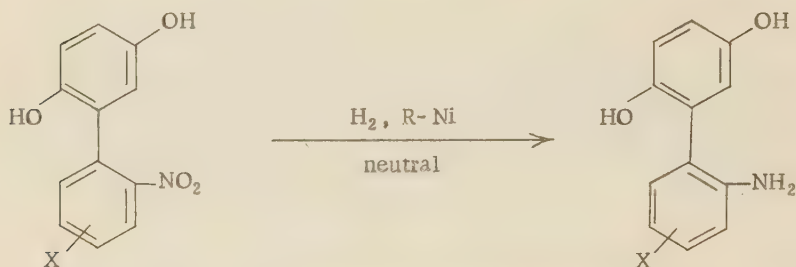
⁺⁾ Gesamtausbeute für beide Reaktionsschritte.

in diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass die erste Verbindung dieser Reihe, 2'-Nitro-phenyl-hydrochinon 1952 von J. DOBAS (22) in 26proz. Ausbeute aus Hydrochinon und o-Nitro-phenyl-diazoniumchlorid dargestellt wurde.

b) Reduktionen zu den 2'-Amino-phenyl-hydrochinonen.

aa) Aus den entsprechenden 2'-Nitro-phenyl-hydrochinonen.

Mit Ausnahme des 2'-Nitro-phenyl-hydrochinons selbst — auf diesen Sonderfall wird später nochmals eingegangen — konnten alle oben beschriebenen substituierten 2'-Nitro-phenyl-hydrochinone durch katalytische Reduktion mit Raney-Nickel als Katalysator in einer neutralen alkoholischen Lösung in die entsprechenden 2'-Amino-hydrochinone übergeführt werden. Die Reaktionen verliefen alle sehr rasch und in guter Ausbeute.



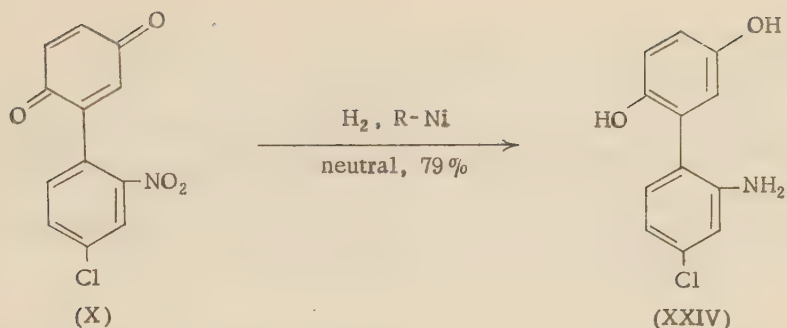
Übersicht über die neu hergestellten 2'-Amino-phenyl-hydrochinone

X	Bezeichnung	Schmp.	Ausbeute
-CH ₃	2'-Amino-4'-methyl-phenyl-hydrochinon (XXI)	194°C ⁺⁾	98%
-OCH ₃	2'-Amino-4'-methoxy- " " (XXII)	155°C	80%
-Cl	2'-Amino-4'-chlor- " " (XXIV)	186°C	80%
-Cl	2'-Amino-5'-chlor- " " (XXV)	176°C	83%

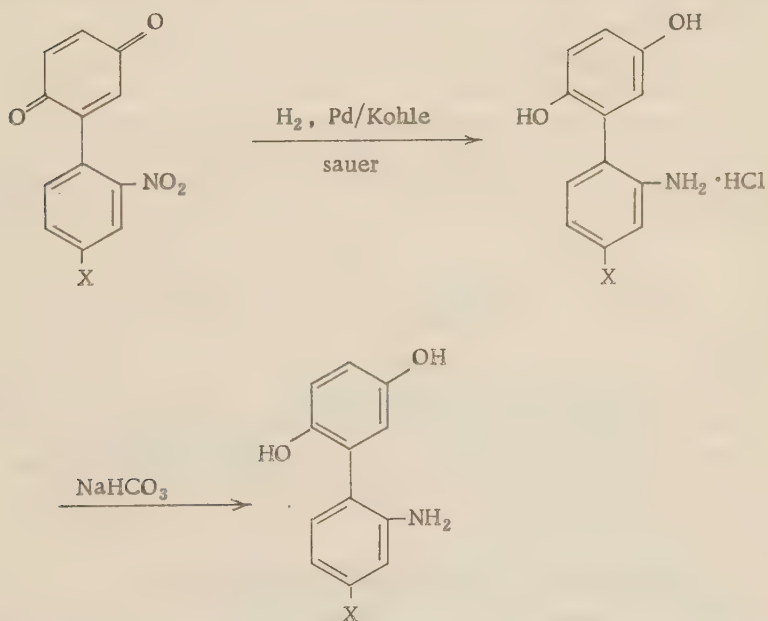
⁺⁾ konnte nicht analysenrein erhalten werden.

bb) Aus den entsprechenden 2'-Nitro-phenyl-benzochinonen.

Die direkte Hydrierung der 2'-Nitro-phenyl-benzochinone in einer neutralen alkoholischen Suspension mit Raney-Nickel als Katalysator lieferte nur bei 2'-Nitro-4'-chlor-phenyl-benzochinon das entsprechende Amin als einheitliches Reduktionsprodukt. 2'-Nitro-5'-chlor-phenyl-benzochinon konnte auf diese Weise nicht hydriert werden, da es nicht in reiner Form zu erhalten war.



Bei der Hydrierung der 2'-Nitro-phenyl-benzochinone in einer salzsauren alkoholischen Suspension mit Pd/Kohle als Katalysator, konnten auch jene 2'-Amino-phenyl-hydrochinon erhalten werden, die in neutralem Medium nicht oder nur im Gemisch mit anderen Verbindungen erhalten wurden.



Übersicht über die neu hergestellten 2'-Amino-phenyl-hydrochinone

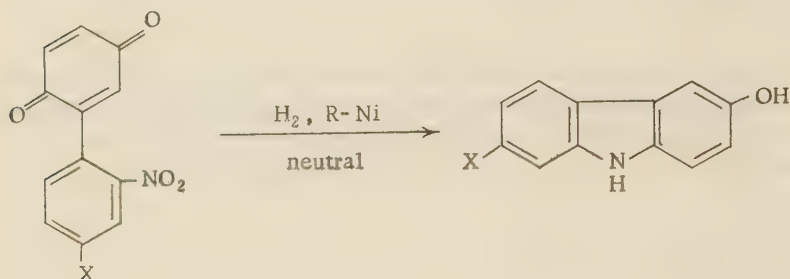
X	Bezeichnung	Schmp.	Ausbeute
-H	2'-Amino-phenyl-hydrochinon (XXVI)	149°C	80%
-CH ₃	2'-Amino-4'-methyl - " "	(XXI) 194°C	86%
-OCH ₃	2'-Amino-4'-methoxy- " "	(XXII) 155°C	78%
Cl	2'-Amino-5'-chlor - " "	(XXIV) 186°C	59%

4. Ringschlussreaktionen zum Carbazol.

a) Carbazolbildung aus 2'-Nitro-phenyl-benzochinonen.

Im letzten Abschnitt wurde festgestellt, dass bei der katalytischen Hydrierung der 2'-Nitro-phenyl-benzochinone in neutralem Medium nur das Halogen-Derivat das entsprechende Amin in reiner Form bildete.

Bei den anderen Derivaten ($X = H, CH_3, OCH_3$) zeigte sich, dass sie dabei ganz oder teilweise in Carbazolderivate übergingen.



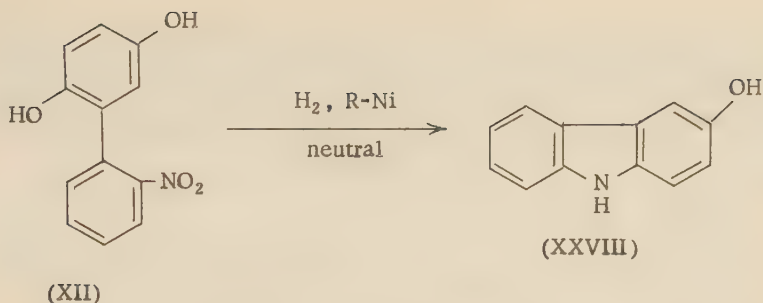
Übersicht über die neu hergestellten 3-Oxy-carbazole

X	Bezeichnung	Schmp.	Ausbeute
-H	3-Oxycarbazol (XXVIII)	260-261°C	85%
-CH ₃	2-Methyl-6-oxy-carbazol (XXX)	250-253°C	98%
-OCH ₃	2-Methoxy-6-oxy-carbazol (XXXII)	247-250°C	15%

3-Oxy-carbazol ist von jenen in dieser Arbeit synthetisierten Derivaten des Carbazols das einzige schon bekannte substituierte Carbazol. Es konnte jedoch durch diese neue Methode bedeutend leichter zugänglich gemacht werden. Bisher wurde 3-Oxy-carbazol — zum Teil in Patenten beschrieben — einerseits aus Carbazol selbst und andererseits nach der Synthese von W. BORSCHKE dargestellt (23).

b) Carbazolbildung aus 2'-Nitro-phenyl-hydrochinon.

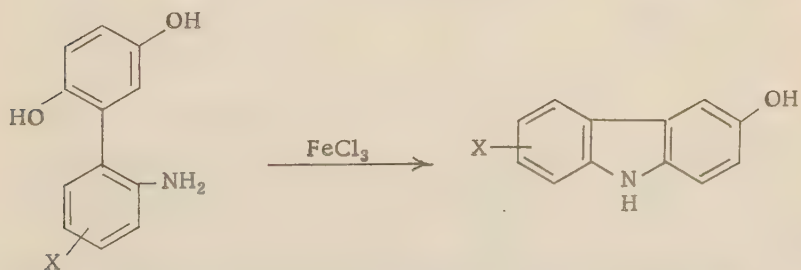
3-Oxy-carbazol bildete sich auch — als einziges der hier behandelten Derivate — durch katalytische Hydrierung des 2'-Nitro-hydrochinons in 88proz. Ausbeute.



Diese Darstellungsweise besitzt jedoch nur eine untergeordnete Bedeutung, da 3-Oxy-carbazol bereits aus dem entsprechenden Chinon leicht zugänglich ist.

c) Carbazolbildung aus 2'-Amino-phenyl-hydrochinonen.

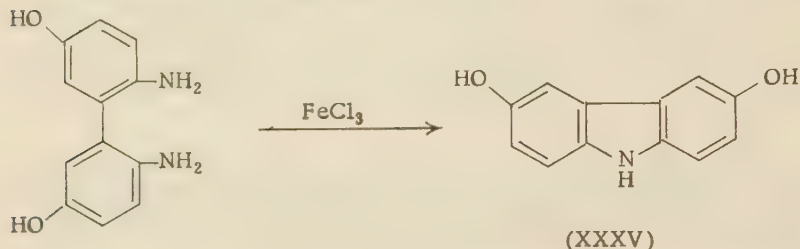
Viel wichtiger als die unter 4. b) beschriebene Carbazolsynthese ist jene aus den 2'-Amino-phenyl-hydrochinonen, da sie Carbazolderivate zugänglich macht, die durch einfache katalytische Hydrierung der Chinone nicht oder nur schlecht zugänglich waren. So wurden aus den 2'-Amino-phenyl-hydrochinonen durch Zusatz kleiner Mengen FeCl_3 in ganz bequemer Weise die entsprechenden Carbazolderivate erhalten. Selbst der geringe Fe(III) -Gehalt der Aktivkohle genügte in manchen Fällen um die Carbazolbildung zu erreichen.



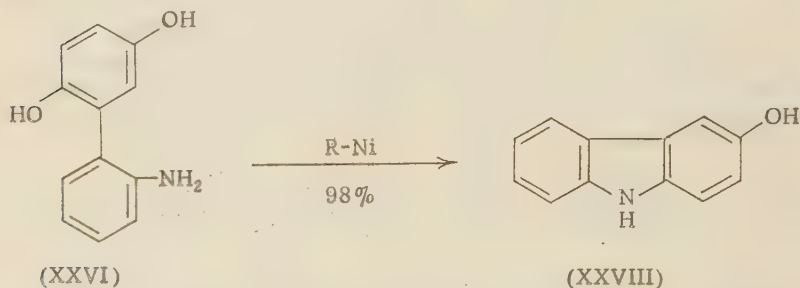
Übersicht über die neu hergestellten 3-Oxy-carbazole

X	Bezeichnung	Schmp.	Ausbeute
-H	3-Oxy-carbazol (XXVIII)	260-261°C	98%
-CH ₃	2-Methyl-6-oxy-carbazol (XXX)	250-253°C	95%
-OCH ₃	2-Methoxy-6-oxy-carbazol (XXXII)	247-250°C	56%
-Cl	2-Chlor-6-oxy-carbazol (XXXIII)	237°C	86%
-Cl	3-Chlor-6-oxy-carbazol (XXXIV)	224-225°C	77%

Nach dieser Methode konnte auch 3. 6-Dioxy-carbazol (XXXV) in 30proz. Ausbeute dargestellt werden. Als Ausgangsmaterial hierfür diente allerdings kein Derivat des Hydrochinons, sondern 2. 2'-Diamino-5. 5'-dioxy-diphenyl. Der Reaktionsablauf ist jedoch sicher bei beiden Reaktionen der gleiche.

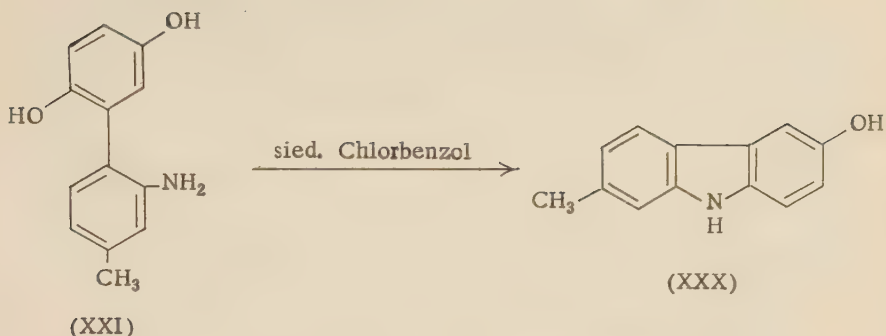


FeCl₃ konnte auch durch eine dehydrierend wirkende Substanz ersetzt werden, wie an Beispiel der Synthese des 3-Oxy-carbazols durch Behandlung des 2'-Amino-phenyl-hydrochinons mit Raney-Nickel ohne Wasserstoffatmosphäre gezeigt werden konnte.

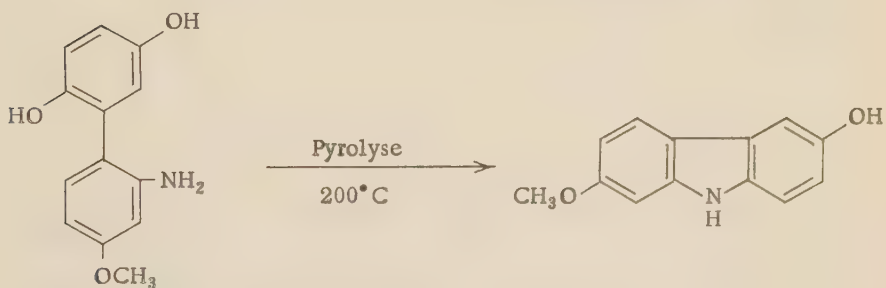


Eine untergeordnete Rolle spielt auch die Möglichkeit, Carbazole durch Pyrolyse aus den entsprechenden 2'-Amino-phenyl-hydrochinonen zu erhalten.

So ging 2'-Amino-4'-methyl-phenyl-hydrochinon schon bei der Umkristallisation aus Chlorbenzol (Sdp. 132°C) quantitativ in 2-Methyl-6-oxy-carbazol über.



Zur Synthese des 2-Methoxy-6-oxy-carbazols aus 2'-Amino-4'-methoxy-phenyl-hydrochinon mussten schon energischere Bedingungen angewandt werden. Erst bei längerem Erhitzen des Amins auf 200°C bildete sich in 16proz. Ausbeute das erwartete Produkt.



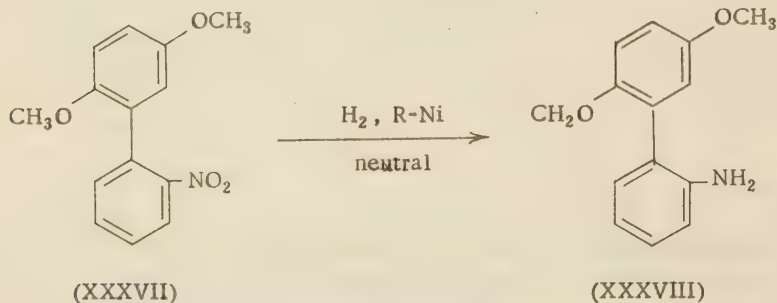
5. Möglichkeiten und Abgrenzung der Carbazolbildung.

Um Aussagen über die Anwendungsbreite dieser Carbazolsynthesen zu machen, ist es zuerst einmal notwendig sich über den möglichen Reaktionsablauf klar zu werden.

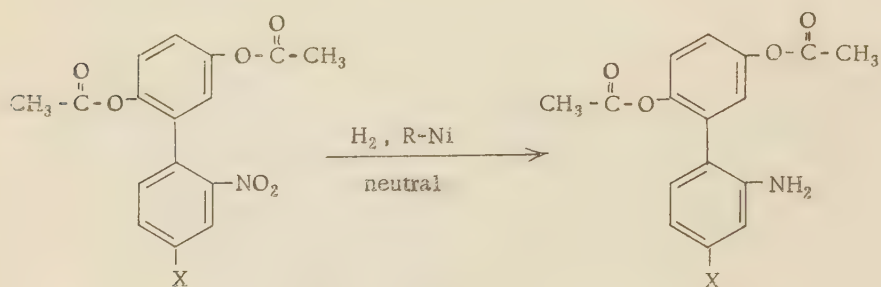
So fiel während der Durchführung der Versuche auf, dass bei der katalytischen Hydrierung der 2'-Nitro-phenyl-benzochinone drei der verwendeten Chinone (X = H, CH₃, OCH₃) in Carbazole übergingen, wobei die Bildung des 2-Methoxy-6-oxy-carbazols nur noch in untergeordnetem Masse stattfand. Bei der analogen Hydrierung der 2'-Nitro-phenyl-hydrochinone konnte nur noch aus 2'-Nitro-phenyl-hydrochinon das entsprechende Carbazol erhalten werden. Bei dem Methyl- und Methoxy-Derivat resultierten dagegen die entsprechenden Amine.

Es schien also so zu sein, dass die Anwesenheit von Chinonen die Reaktion begünstigt, bzw. dass die Ringschlussreaktion über die Zwischenstufe der Chinone verläuft.

Die im folgenden kurz beschriebenen Versuche bestätigten diese Annahme. Wurden solche Derivate des 2'-Nitro-phenyl-hydrochinons der katalytischen Hydrierung unterworfen, die nicht mehr zur Chinonbildung befähigt sind, so wurde die Bildung des Carbazols nicht mehr beobachtet.



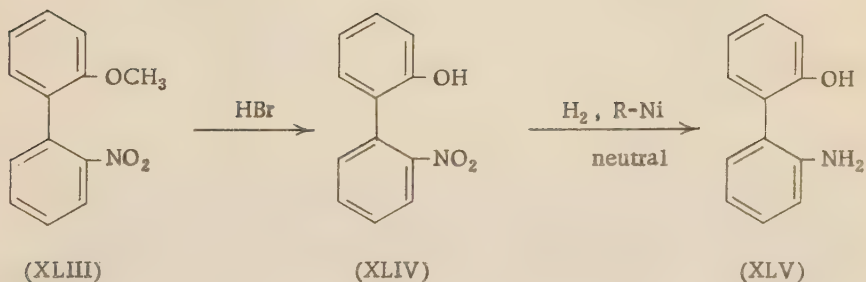
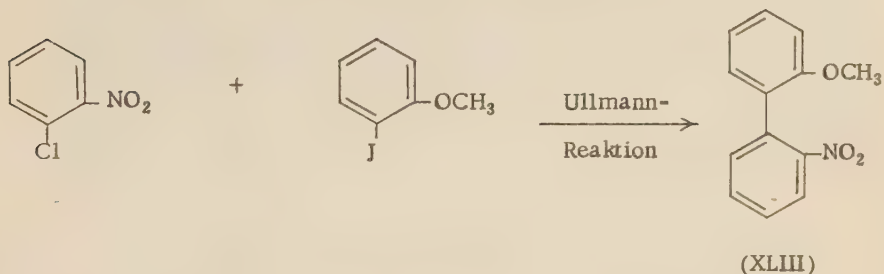
Die gleichen Ergebnisse zeigten sich auch bei der Hydrierung der entsprechenden Diazetylderivate.



Übersicht über die neu hergestellten 2.5-Diazetoxy-2'-amino-diphenyle

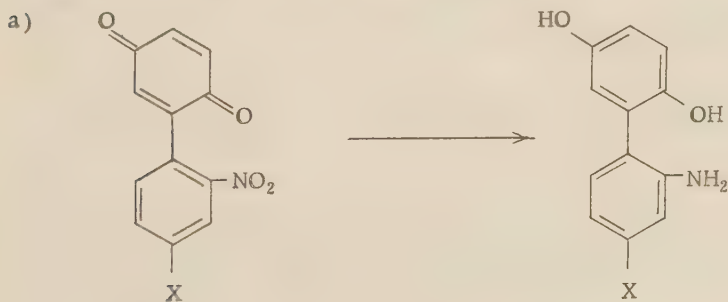
X	Bezeichnung	Schmp.	Ausbeute
-H	2.5-Diazetoxy-2'-amino-diphenyl (XXXIX)	185°C	84%
-OCH ₃	2.5-Diazetoxy-2'-amino-4'-methoxy-diphenyl (XL)	192°C	80%
-Cl	2.5-Diazetoxy-2'-amino-4'-chlor-diphenyl (XLI)	194°C	77%

Auch bei der katalytischen Hydrierung des 2-Oxy-2'-nitro-diphenyls bildete sich kein Carbazol sondern 2-Oxy-2'-amino-diphenyl.

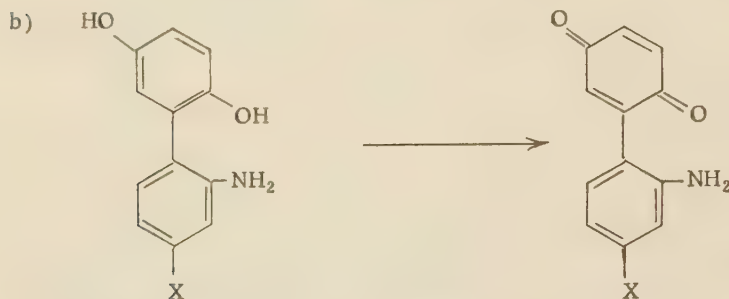


Der wahrscheinlichste Mechanismus der Carbazolsynthese scheint demnach folgender zu sein:

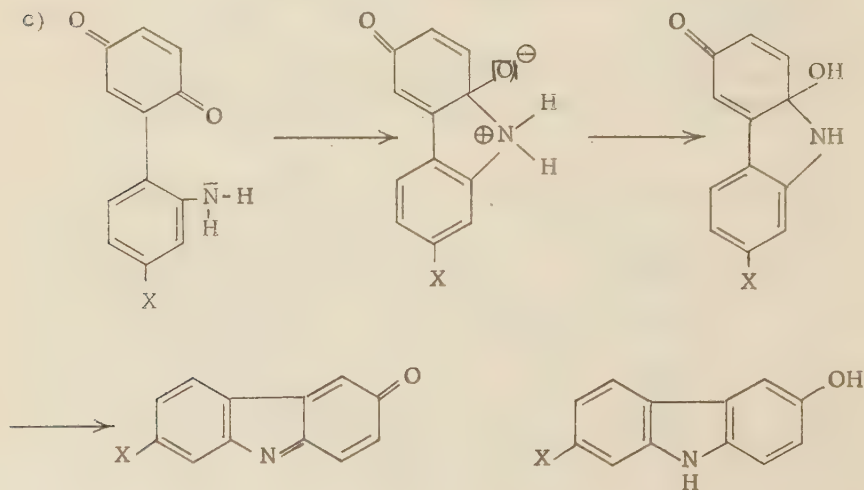
Der erste Reaktionsschritt ist zweifellos die Hydrierung des 2'-Nitro-phenyl-benzochinons zu dem entsprechenden 2'-Amino-phenyl-hydrochinon.



Im zweiten Schritt tritt dann, entweder durch das noch vorhandene 2'-Nitro-phenyl-benzochinon oder, was wahrscheinlicher ist, durch das anwesende Raney-Nickel eine Dehydrierung zu 2'-Amino-phenyl-benzochinon ein, wie ja auch das Beispiel der Carbazolbildung durch Behandlung des 2'-Amino-phenyl-hydrochinons mit Raney-Nickel ohne Wasserstoffatmosphäre zeigt (Seite 20).



Das Stickstoffatom reagiert nun sofort mit seinem freien Elektronenpaar in einer nucleophilen Reaktion mit dem Kohlenstoffatom der benachbarten Ketogruppe unter Ausbildung des 5-Rings weiter, wobei nach der Wasserabspaltung zum Chinonimin durch anschließende Hydrierung 3-Oxy-carbazol resultiert.



Dieser Mechanismus zeigt, dass für diese Reaktion die Basizität des Amins von ausschlaggebender Bedeutung ist. Bei zu geringer Basizität des Amins dürfte diese Reaktion daher erschwert sein.

Substituenten im Phenylrest beeinflussen nun je nach ihrer Art und Stellung mehr oder weniger den basischen Charakter des Amins.

Um die graduellen Unterschiede der Basizität der in Frage kommenden substituierten 2'-Amino-phenyl-benzochinone abschätzen zu können, genügt der Vergleich mit der Basizitätsskala (24) des Anilins bzw. seiner Substitutionsprodukte.

Substanz	P _{Kb} -Wert	
Anilin	9.27	
m-Toluidin	9.31	Abnahme
m-Anisidin	9.80	der
p-Chloranilin	10.07	Basizität
m-Chloranilin	10.46	↓

Dieser Basizitätsvergleich stimmt voll und ganz mit dem experimentellen Ergebnis der Carbazolsynthesen überein. 3-Oxy-carbazol und 2-Methyl-6-oxy-carbazol bildeten sich ganz glatt, 2-Methoxy-6-oxy-carbazol nur noch in geringem Masse und aus den Halogenderivaten konnte nach dieser Methode Carbazol nicht mehr erhalten werden.

Nach diesem Mechanismus ist ferner sehr schön zu erklären, dass bei der Hydrierung der 2'-Nitro-phenyl-benzochinone in saurem Medium die Carbazolbildung ausblieb. Hier wird ja das freie Elektronenpaar des Stickstoffs durch die anwesenden Protonen blockiert, wodurch die Carbazolbildung zwangsläufig ausbleiben musste.

Die Carbazolbildung aus den 2'-Amino-phenyl-hydrochinonen durch Einwirkung von FeCl₃ dürfte im wesentlichen nach dem gleichen Mechanismus erfolgen.

Durch Dehydrierung wird auch hier die Stufe der 2'-Amino-phenyl-benzochinone erreicht, die dann dem Ringschluss unterliegen. Die Reduktion der gebildeten cyclischen Chinonimine kann durch das entstandene FeCl₂ bewirkt werden.

FeCl₃ übt also hier eine echte katalytische Funktion aus. Die stärker dehydrierende Wirkung des FeCl₃ ermöglicht die Carbazolbildung auch in den Fällen, in denen Raney-Nickel versagt.

Experimenteller Teil

Darstellung des 2. 2' -Dinitro-diphenyls (I)

In einem 150 ml Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer und kurzem Steigrohr mit CaCl_2 -Aufsatz, werden 30 g o-Nitrochlorbenzol und 45 ml frisch dest. Dimethylformamid gegeben. Anschliessend wird einige Minuten gerührt bis sich der grösste Teil des o-Nitro-chlorbenzols gelöst hat. Dann werden 15 g aktiviertes Kupferpulver zugegeben und vier Stunden auf 145°C (Ölbadtemp.) erhitzt, wobei nach Ablauf der ersten Stunde weitere 15 g aktiviertes Kupferpulver zugesetzt werden. Sobald die Reaktionszeit abgelaufen ist, wird der heisse Inhalt des Kolbens in ca. 500 ml Wasser gegossen, der Kolben mehrmals mit Wasser nachgespült und der Niederschlag abgenutscht. Der Rückstand wird dann zweimal mit Äthanol ausgekocht. 2. 2' -Dinitro-diphenyl (I) fällt dabei in Form schwach gelber bis hellbrauner Nadeln vom Schmp. 125°C an. Ausbeute: 18 g, d. s. 77% d. Th.

Darstellung des 2. 2' -Diamino-diphenyls (II)

3 g 2. 2' -Dinitro-diphenyl (I), suspendiert in 5 ml Äthanol werden mit Raney-Nickel versetzt und auf der Schüttelmaschine mit Wasserstoff hydriert. Nachdem die theoretische Menge von 1.6 l Wasserstoff aufgenommen ist — nach einigen Minuten — wird vom Katalysator abgetrennt und die alkoholische Lösung im Wasserstrahlvakuum eingeeengt. Der ölige Rückstand wird aus verdünntem Äthanol umkristallisiert. Schmp. $78-79^\circ\text{C}$. Ausbeute: 2.1 g, d. s. 95% d. Th.

Darstellung des Phenazons (III)

Ein Gemisch von 3 g 2. 2' -Dinitro-diphenyl (I), 15 ml einer 4proz. NaOH-Lösung, 200 ml Äthanol und etwas Raney-Nickel wird auf der Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur und Normaldruck in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach Aufnahme von 1.1 l Wasserstoff wird die Hydrierung unterbrochen, vom Katalysator abgetrennt und die alkalisch alkoholische Lösung des Phenazons mit Salzsäure neutralisiert. Nach dem Einengen dieser Lösung im Vakuum auf 25 ml wird etwas Wasser zugesetzt und unter Normaldruck zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert Phenazon vom Schmp. 156°C aus. Ausbeute: 1.1 g, d. s. 50% d. Th.

Bei Anwendung von 10proz. Pd Kohle kann die Ausbeute bis auf 90% d. Th. erhöht werden. In diesem Falle wird vorteilhaft an Stelle von 15 ml 20 ml 4proz. Natronlauge für den gleichen Ansatz verwendet.

Darstellung des 2. 6. 2'6'-Tetranitro-diphenyls (IV)

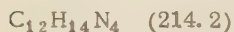
In einen 150 ml Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer und kurzem Steigrohr mit CaCl_2 -Aufsatz, werden 40 g 2. 6-Dinitrochlorbenzol und 60 ml frisch dest. wasserfreies Dimethylformamid gegeben. Anschliessend wird einige Minuten gerührt bis sich der grösste Teil des 2. 6-Dinitrochlorbenzols gelöst hat. Dann werden 20 g aktiviertes Kupferpulver zugegeben und vier Stunden auf 145°C (Ölbadtemp.) erhitzt, wobei nach Ablauf der ersten Stunde weitere 20 g aktiviertes Kupferpulver zugegeben werden.

Sobald die Reaktionszeit abgelaufen ist, wird der heisse Inhalt des Kolbens in ca. 500 ml Wasser gegossen, der Kolben mit Wasser nachgewaschen und der Niederschlag nach dem Erkalten abgenutscht. Der Rückstand wird dann mehrmals mit Äthanol ausgekocht. 2. 6. 2'6'-Tetranitro-diphenyl (IV) wird so in Form schöner, schwach gelb gefärbter Nadeln vom Schmp. $217-218^\circ\text{C}$ erhalten. Ausbeute: 16.5-17 g, d. s. 50-51% d. Th.

Darstellung des 2. 6. 2'6'-Tetraamino-diphenyls (V)

3 g 2. 6. 2'6'-Tetranitro-diphenyl (IV) nehmen in 300 ml 96proz. Äthanol unter Zusatz von etwas Raney-Nickel die berechnete Menge Wasserstoff (2.2 l) in wenigen Minuten auf. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wird die alkoholische Lösung unter Lichtausschluss im Vakuum zur Trockne eingeeengt. Durch die Kapillare wird dabei ein Stickstoffstrom geleitet. Der durch dunkelbraune Schmieren verunreinigte Rückstand kann durch zweimaliges Erwärmen mit je 20 ml Äther von den Schmieren befreit werden. Das so vorgereinigte 2. 6. 2'6'-Tetraamino-diphenyl (V) wird durch Umkristallisation aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 204°C erhalten.

Ausbeute: 1.3 g, d. s. 68% d. Th.



ber.	C	67.26	H	6.58	N	26.15
gef.	C	67.46	H	6.50	N	26.17

N-Analyse

$$\text{E} = 4.408 \text{ mg} \quad \text{N}_2 = 1.065 \text{ ml} \quad 26^\circ\text{C}, \quad 721 \text{ mm}$$

CH-Analyse

$$\text{E} = 3.574 \text{ mg} \quad \text{CO}_2 = 8.836 \text{ mg} \quad \text{H}_2\text{O} = 2.077 \text{ mg}$$

Tetraamino-diphenyl (V) ist in Chloroform und Alkohol sehr gut und in Äther sehr schlecht löslich. Es ist in reiner Form unter Lichtabschluss gut einige Wochen haltbar, in Lösung zersetzt es sich aber bald. Die Zersetzung wird vor allen Dingen durch Spuren von Metallen stark beschleunigt.

Darstellung des 2. 6. 2' 6' -Tetraamino-diphenyls (V) durch Reduktion des 4. 5. 9. 10-Tetraazapyrens (VI).

1 g Tetraazapyren (VI) werden in 100 ml Äthanol suspendiert und mit Raney-Nickel unter den gleichen Bedingungen, wie bei der Darstellung des Tetraamino-diphenyls (V) aus Tetranitrodiphenyl (IV) beschrieben, hydriert und aufgearbeitet. Es werden dabei 0.5 g 2. 6. 2' 6' -Tetraamino-diphenyl, d. s. 50% d. Th. neben dunkelbraunen harzigen Zersetzungsprodukten erhalten.

Versuche zur Darstellung des 4. 5. 9. 10-Tetraazapyrens (VI)

1. Reduktionsversuch mit Natrium-Amalgam.

1 g Tetranitro-diphenyl (IV) wurden in 300 ml abs. Äthanol suspendiert und mit 100 g 3proz. Natrium-Amalgam bei Zimmertemperatur versetzt. Nach 20stündigem Stehen mit gelegentlichem Umschütteln wurde das Quecksilber abgetrennt und die klare alkoholische Lösung im Vakuum eingengt. Als Rückstand resultierte quantitativ das eingesetzte Tetranitrodiphenyl (IV).

2. Reduktionsversuch mit LiAlH_4 in Benzol-Äther-Gemisch.

1 g Tetranitro-diphenyl (IV) gelöst in 35 ml Benzol wurden in einem 150 ml Dreihalskolben, versehen mit Rückflusskühler, Rührer und Tropftrichter im Laufe einer halben Stunde mit 280 mg LiAlH_4 in 40 ml Äther versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde noch $3\frac{1}{2}$ Stunden Rückfluss gekocht. In der dunkelbraunen bis schwarzen Reaktionslösung wurde das überschüssige LiAlH_4 mit wenig Wasser zersetzt, das anorganische Material abfiltriert und die Benzol-Äther-Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet und abdestilliert. Als Rückstand waren neben stark verunreinigten Ausgangsmaterial Spuren einer Substanz zu finden, welche oberhalb 300°C schmolz und nicht zu reinigen war.

3. Reduktionsversuch mit LiAlH_4 in Tetrahydrofuran.

3.35 g Tetranitro-diphenyl (IV) und 40 ml Tetrahydrofuran wurden in einen 150 ml Dreihalskolben, versehen mit Tropftrichter und Rückflusskühler, gegeben. Dazu wurden unter Rückflusskochen 3.8 g LiAlH_4 in ca. 50 ml Tetrahydrofuran im Verlauf einer halben Stunde eingetropft. Anschliessend wurde

noch zwei Stunden unter Rückfluss gekocht, abgekühlt und mit Wasser das überschüssige LiAlH_4 zersetzt. Vom anorganischen Material wurde dann abfiltriert und die Tetrahydrofuranlösung im Vakuum bis auf wenige ml eingengt. Als Rückstand blieb eine dunkelbraune bis schwarze uneinheitliche Substanz, welche einen Schmp. $>300^\circ\text{C}$ zeigte und nicht zu reinigen war.

4. Reduktionsversuch mit Natriumarsenit.

2,32 g As_2O_3 wurden mit ein paar Tropfen Wasser zu einer Paste angerührt und dann mit einer Lösung von 2,9 g NaOH in 7 ml Wasser versetzt. Anschließend wurden nochmals 7 ml Wasser zugegeben. Diese Lösung wurde nun zusammen mit einer Lösung von 1 g Tetranitro-diphenyl (IV) in 40 ml Benzol 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde das Ausgangsmaterial vollständig zurückerhalten.

5. Reduktionsversuch mit Natrium in Methanol.

In eine Suspension von 1 g Tetranitro-diphenyl (IV) in 150 ml Methanol wurden 2 g Natrium gegeben und 20 Minuten unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde mit HCl bis zur deutlich sauren Reaktion angesäuert und dann mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt. Das zuerst ausgefallene Natriumchlorid löste sich dabei wieder und es fiel eine dunkelbraune Substanz aus, welche bei ca. 160°C schwarz wurde, aber auch bei weiterem Erhitzen nicht zerfloss.

6. Reduktionsversuch mit Zink in alkalischer Lösung.

1 g Tetranitro-diphenyl (IV) suspendiert in 200 ml Äthanol wurden mit einer kalten Lösung von 3 g NaOH in 20 ml Wasser und 2-3 Spatelspitzen Zinkstaub versetzt. Das Ganze wurde kurz auf dem Drahtnetz erhitzt und die grün gefärbte Lösung abfiltriert. Die Lösung lief hellbraun gefärbt durch das Filter. Beim Abkühlen fiel eine dunkelbraun bis schwarz gefärbte Substanz aus, welche sich nicht reinigen liess. Schmp. $>300^\circ\text{C}$.

Darstellung des 4.5.9.10-Tetraazapyrens (VI)

6 g 2.6.2'6'-Tetranitro-diphenyl (IV) werden in einem Gemisch von 600 ml Äthanol und 1,4 ml 1n NaOH -Lösung suspendiert und nach Zusatz von Raney-Nickel bei Zimmertemperatur und Normaldruck hydriert. Nach Aufnahme von 3,2 l Wasserstoff wird die Hydrierung unterbrochen und die alkoholische Lösung abgesaugt. Im Rückstand befindet sich neben dem Katalysator das gewünschte 4.5.9.10-Tetraazapyren (VI), welches mit Hilfe von Dimethyl-formamid heiss

herausgelöst werden kann. Beim Abkühlen des Dimethylformamids kristallisiert 4. 5. 9. 10-Tetraazapyren (VI) in gelb-orange bis gelb-braune Nadeln, welche sich beim Erhitzen ab 310°C dunkel färben und sich oberhalb 360°C zersetzen, aus.

Ausbeute: 0.9 g, d. s. 45% d. Th.

$C_{12}H_3N_4$ (206.2)

ber.	C	69.89	H	2.93	N	27.17
gef.	C	69.81	H	3.19	N	27.31

N-Analyse

E = 3.500 mg N_2 = 0.831 ml 25°C, 763 mm

CH-Analyse

E = 3.580 mg CO_2 = 9.158 mg H_2O = 1.022 mg

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Rast mit dem Lactam der cis-Hexahydro-p-aminobenzoesäure (16) als Lösungsmittel ergab einen Wert von 19%.

Tetraazapyren (VI) ist unlöslich bzw. sehr schwer löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie z. B. Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol, Ameisensäure, Umkristallisieren lässt es sich jedoch sehr gut aus Dimethylformamid oder Nitrobenzol. Bezüglich der chemischen und physikalischen Eigenschaften des 4. 5. 9. 10-Tetraazapyrens (VI) siehe Seite 9 .

An Stelle von Raney-Nickel lässt sich auch 10proz. Pd/Kohle als Katalysator verwenden. Statt 1.4 ml 1n Natronlauge müssen hier 4 ml 10proz. NaOH zugesetzt werden. Die Ausbeute ist die gleiche wie bei der Verwendung von Raney-Nickel.

Darstellung des 2-Nitro-phenyl-benzochinons (VII)

9 g (1 Mol) reines o-Nitro-anilin werden mit 105 ml HCl konz. und 20 ml H_2O dest. langsam zum Sieden erhitzt und so lange schwach am Sieden gehalten bis sich alles gelöst hat. Anschliessend wird unter Rühren im Eisbad bis etwa +10°C abgekühlt. Es fällt dabei o-Nitro-anilin-hydrochlorid in farblosen Nadeln aus. Nun wird das Eisbad entfernt und nach der Zugabe kleiner Eisstückchen mit einer Lösung von 7.5 g $NaNO_2$ in 20 ml H_2O , welche aus einem Tropftrichter unter die Oberfläche der salzsauren o-Nitro-anilin-hydrochlorid-suspension langsam zufließt, diazotiert. Während der Diazotierung werden immer wieder kleine Eisstückchen zugegeben, damit die Temperatur nie über +5°C steigt. Nach

beendeter Diazotierung dürfen keine festen Bestandteile mehr zurückbleiben und die Farbe soll schwach gelblich sein. Die Lösung soll etwa 250 ml betragen, muss sauer und auf salpetrige Säure positiv reagieren.

Diese Diazoniumsalzlösung wird nun, nachdem sie durch Glaswolle filtriert wurde, unter heftigem Rühren langsam aus einem Tropftrichter in eine Suspension von 8 g (1.1 Mol) p-Benzochinon, 80 g trockenes Natriumbikarbonat und 80 ml H₂O dest. eingetropft, und zwar so, dass das Ende des Tropftrichters unter die Oberfläche dieser Suspension reicht. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird durch ein Wasserbad während der ganzen Reaktion bei 15°C gehalten.

Nachdem die ersten 10 ml Diazoniumsalzlösung zugegeben sind, wird eine kleine Spatelspitze (etwa 20 mg) Hydrochinon zugefügt. Die Zutropfgeschwindigkeit der Diazoniumsalzlösung soll etwa so sein, dass nach etwa 30-40 Minuten die Reaktion beendet ist. Während der Reaktion wird noch zweimal etwas Hydrochinon zugegeben.

Nach beendeter Reaktion wird noch etwa eine Stunde gerührt, wobei die Temperatur langsam auf 18-20°C steigt. Anschliessend wird das gelb-braune körnige Produkt von der schwarz gefärbten Reaktionslösung abgesaugt und solange mit dest. Wasser nachgewaschen, bis das Waschwasser klar und ungefärbt durchläuft. Das rohe 2-Nitro-phenyl-benzochinon (VII) kann aus wenig Äthanol und Aktivkohle umkristallisiert werden. Es wird so in Form gelber Kristalle vom Schmp. 101-102°C erhalten.

Rohausbeute: 14 g, d. s. 95% d. Th.

Reinausbeute: 10 g, d. s. 68% d. Th.

Zu beachten ist bei dieser Reaktion, dass mit völlig reinen Ausgangsmaterialien gearbeitet wird, denn schon geringe Verunreinigungen lassen die Reaktion nicht gelingen (auch keine Siedesteine beim Umkristallisieren verwenden!). Ebenso wichtig ist heftiges Rühren während der Reaktion.

Darstellung des 2'-Nitro-4'-methyl-phenyl-benzochinons (VIII)

10 g 3-Nitro-4-amino-toluol werden, wie es bei der Darstellung des 2'-Nitro-phenyl-benzochinons beschrieben ist, diazotiert und anschliessend mit Chinon umgesetzt. Die Reaktionsbedingungen und Mengenverhältnisse sind, mit Ausnahme der Reaktionstemperatur der Kupplungsreaktion von 17-18°C, die gleichen wie dort.

Nachdem das hellbraune Rohprodukt abgesaugt und gewaschen wurde, wird aus Äthanol umkristallisiert, wobei 2'-Nitro-4'-methyl-phenyl-benzochinon in Form schöner gelber Nadeln vom Schmp. 164°C erhalten wird.

Die Ausbeute an Reinprodukt beträgt 13.8 g, d. s. 80% d. Th.

$C_{13}H_9NO_4$ (243. 21.)

ber.	C	64. 20	H	3. 73	N	5. 76
gef.	C	64. 71	H	3. 92	N	5. 55

N-Analyse

E = 3. 653 mg N_2 = 0. 186 ml $21^\circ C$, 714 mm

CH-Analyse

E = 4. 458 mg CO_2 = 10. 57 mg H_2O = 1. 56 mg

Darstellung des 2'-Nitro-4'-methoxy-phenyl-benzochinons (IX)

11 g 2-Nitro-4-methoxy-anilin werden, wie bei der Darstellung des 2'-Nitro-phenyl-benzochinons beschrieben, diazotiert. Auch die anschliessende Kupplungsreaktion wird wie dort durchgeführt.

Nach beendeter Reaktion wird das Rohprodukt abgesaugt, gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert.

Das erwartete 2'-Nitro-4'-methoxy-phenyl-benzochinon (IX) fällt dabei in Form gelb-brauner, körniger Nadeln in einer Ausbeute von 9. 3 g, d. s. 59% d. Th. an. Schmp. $134^\circ C$.

$C_{13}H_9NO_5$ (259. 21)

ber.	C	60. 23	H	3. 50	N	5. 40
gef.	C	60. 14	H	3. 62	N	5. 67

N-Analyse

E = 3. 998 mg N_2 = 0. 211 ml $25^\circ C$, 713 mm

CH-Analyse

E = 4. 329 mg CO_2 = 9. 54 mg H_2O = 1. 40 mg

Darstellung des 2'-Nitro-4'-chlor-phenyl-benzochinons (X)

11. 2 g 2-Nitro-4-chlor-anilin werden, wie bei der Darstellung des 2'-Nitro-phenyl-benzochinons beschrieben, diazotiert. Beim Erhitzen des Amins mit konzentrierter Salzsäure löst sich das gebildete Amin-hydrochlorid nicht vollständig, trotzdem wird bei der Diazotierung, wenn sie vorsichtig genug ausgeführt wird, das Diazoniumsalz vollständig gebildet. Auch die anschliessende Kupplungsreaktion wird wie bei der Darstellung des 2'-Nitro-phenyl-benzochinons durchgeführt.

Nach beendeter Reaktion wird abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und so trocken wie möglich abgepresst. Dieses Rohprodukt wird nun dreimal mit je 30 ml Äthanol gut verrieben, abgesaugt und mehrmals aus Amylalkohol umkristallisiert. 2'-Nitro-4'-chlor-phenyl-benzochinon (X) wird so in Form derber brauner Nadeln erhalten. Die Ausbeute beträgt 8.2 g, d. s. 43% d. Th.
Schmp. 172-173°C (sublimiert ab ca. 130°C in derben gelben Nadeln).

$C_{12}H_6NO_4Cl$ (263.63)

ber.	C	54.67	H	2.29	N	5.30
gef.	C	54.68	H	2.55	N	5.56

N-Analyse

E = 8.107 mg N_2 = 0.411 ml 25°C, 728 mm

CH-Analyse

E = 4.527 mg CO_2 = 9.07 mg H_2O = 1.03 mg

Darstellung des 2'-Nitro-5'-chlor-phenyl-benzochinons (XI)

5.6 g 5-Chlor-2-nitro-anilin werden mit 90 ml HCl konz. zum schwachen Sieden gebracht. Es tritt dabei vollständige Lösung ein. Anschliessend wird unter Rühren im Eisbad bis etwa +10°C abgekühlt, wobei 5-Chlor-2-nitro-anilin-hydrochlorid in farblosen Nadeln ausfällt. Nun wird das Eisbad entfernt und, nachdem die Temperatur der Suspension durch Zugabe kleiner Eisstückchen auf etwa 0-5°C gebracht worden ist, mit einer Lösung von 3.8 g $NaNO_2$ in 10 ml Wasser, so wie es bei der Darstellung des 2'-Nitro-phenyl-benzochinons (VII) beschrieben ist, diazotiert. Auch die anschliessende Kupplungsreaktion verläuft wie dort, jedoch mit anderen Mengenverhältnissen (4 g Benzochinon, 72 g $NaHCO_3$, 80 ml H_2O).

Nach beendeter Reaktion wird mehrmals mit Wasser gewaschen bis das Filtrat klar durch das Filter läuft. Anschliessend wird noch zweimal mit je 20 ml Äthanol gewaschen und dann getrocknet. 2'-Nitro-5'-chlor-phenyl-benzochinon (XI) konnte jedoch nicht in reiner Form isoliert werden. Um die anschliessende Reduktion mit SO_2 durchzuführen genügt es aber das Produkt in dieser Form einzusetzen.

Darstellung des 2'-Nitro-phenyl-hydrochinons (XII)

In eine Suspension von 8.5 g 2'-Nitro-phenyl-benzochinon (VII) in 150 ml Methanol und 300 ml H_2O dest. wird solange Schwefeldioxyd eingeleitet bis sich alles gelöst hat (ca. 2-3 Stunden). Sobald dies der Fall ist, wird das gelöste 2'-Nitro-phenyl-hydrochinon (XII) ausgeathert und mit Calciumchlorid getrocknet.

Anschliessend wird der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Öl erstarrt bald (anreiben mit Glasstab) und kann aus Chlorbenzol umkristallisiert werden.

2'-Nitro-phenyl-hydrochinon (XII) wird so in schönen, langen gelben Nadeln vom Schmp. 172°C und einer Ausbeute von 5.3 g, d. s. 64% d. Th. erhalten. J. DOBAS (22) gibt einen Schmp. v. 167°C an.

2'-Nitro-phenyl-hydrochinon (XII) ist in Methanol, Äther und Aceton sehr gut, in Benzol, Toluol und Nitrobenzol schlecht löslich.

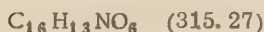


ber. C 62.34 H 3.92

gef. C 62.58 H 4.03

$$E = 4.341 \text{ mg CO}_2 = 9.956 \text{ mg H}_2\text{O} = 1.567 \text{ mg}$$

Das Diazetylderivat des 2'-Nitro-phenyl-hydrochinons hatte den von J. DOBAS (22) angegebenen Schmp. von $149\text{--}150^{\circ}\text{C}$.



ber. C 60.95 H 4.16

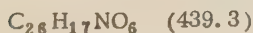
gef. C 60.96 H 4.16

$$E = 4.173 \text{ mg CO}_2 = 9.322 \text{ mg H}_2\text{O} = 1.552 \text{ mg}$$

Darstellung des Dibenzoylderivates des 2'-Nitro-phenyl-hydrochinons (XIII)

Zu einem Gemisch von 2 g 2'-Nitro-phenyl-hydrochinon (XII), 7 g Soda und 50 ml Wasser wird tropfenweise unter heftigem Rühren 3.5 ml Benzoylchlorid zugefügt. Nach beendeter Zugabe wird noch 2 Stunden gerührt, anschliessend die feste Substanz abfiltriert und mit Sodalösung verrieben, um die gebildete Benzoesäure herauszulösen. Nun wird abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen.

Durch Umkristallisation aus Äthanol kann die Dibenzoylverbindung des 2'-Nitro-phenyl-hydrochinons in Form schöner farbloser Nadeln vom Schmp. 158°C erhalten werden. Die Ausbeute beträgt 2.8 g, d. s. 74% d. Th.



ber. N 3.16

gef. N 3.32

$$E = 5.602 \text{ mg N}_2 = 0.168 \text{ ml } 22^{\circ}\text{C, } 728 \text{ mm}$$

Darstellung des 2'-Nitro-4'-methyl-phenyl-hydrochinons (XIV)

In eine Suspension von 5 g 2'-Nitro-4'-methyl-phenyl-benzochinon (VIII) in 300 ml 30proz. Methanol wird unter Rühren 4 Stunden lang Schwefeldioxyd eingeleitet. Anschliessend wird das Gefäss verschlossen und 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das eingesetzte Produkt löst sich so beinahe vollständig. Die Lösung wird dann vom Rückstand abgetrennt und mehrmals ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des mit Calciumchlorid getrockneten Äthers bleibt ein gelb-braun gefärbtes Öl zurück, welches beim Anreiben erstarrt. Durch Umkristallisieren aus Chlorbenzol wird 2'-Nitro-4'-methyl-phenyl-hydrochinon (XIV) in Form gelber Nadeln vom Schmp. 184°C erhalten. Die Ausbeute beträgt 3.8 g, d. s. 75% d. Th.

$C_{13}H_{11}NO_4$ (245.23)

ber.	C	63.67	H	4.52	N	5.71
gef.	C	63.26	H	4.65	N	5.73

N-Analyse

E = 4.330 mg N_2 = 0.225 ml 23°C, 727 mm

CH-Analyse

E = 4.262 mg CO_2 = 9.88 mg H_2O = 1.77 mg

Darstellung des 2.5-Diazetoxy-2'-nitro-4'-methyl-diphenyls (XV)

3 g 2'-Nitro-4'-methyl-phenyl-hydrochinon (XIV) werden mit einem Gemisch von Essigsäure und Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückfluss gekocht und anschliessend mit einem Überschuss Wasser versetzt. Das sich dabei abscheidende Öl erstarrt beim Anreiben.

Durch Umkristallisation aus Äthanol wird 2.5-Diazetoxy-2'-nitro-4'-methyl-diphenyl in farblosen Kristallen vom Schmp. 102°C erhalten. Ausbeute: 3.7 g, d. s. 92% d. Th.

$C_{17}H_{15}NO_6$ (329.30)

ber.	C	62.00	H	4.59	N	4.25
gef.	C	61.91	H	4.65	N	4.32

N-Analyse

E = 9.842 mg N_2 = 0.388 ml 25°C, 727 mm

CH-Analyse

E = 4.408 mg CO_2 = 10.00 mg H_2O = 1.83 mg

Darstellung des 2'-Nitro-4'-methoxy-phenyl-hydrochinons (XVI)

In eine Suspension von 5 g 2'-Nitro-4'-methoxy-phenyl-benzochinon (IX) und 400 ml 30proz. Methanol wird 2 Stunden unter Rühren Schwefeldioxyd eingeleitet und dann verschlossen über Nacht stehen gelassen. Nun wird die klare Lösung von ganz wenig Rückstand abfiltriert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit CaCl_2 wird der Äther abdestilliert, wobei ein rot-braun gefärbtes Öl zurückbleibt, welches beim Anreiben erstarrt. Nach dem Umkristallisieren aus Chlorbenzol wird 2'-Nitro-4'-methoxy-phenyl-hydrochinon in Form schöner roter Nadeln vom Schmp. 174°C erhalten. Ausbeute: 3.5 g, d. s. 70% d. Th.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_5$ (261.23)

ber.	C	59.77	H	4.24	N	5.36
gef.	C	60.02	H	4.34	N	5.44

N-Analyse

E = 4.794 mg N_2 = 0.243 ml 25°C , 713 mm

CH-Analyse

E = 4.588 mg CO_2 = 10.09 mg H_2O = 1.78 mg

Darstellung des 2.5-Diazetoxy-2'-nitro-4'-methoxy-diphenyls (XVII)

3 g 2'-Nitro-4'-methoxy-phenyl-hydrochinon (XVI) werden nach dreistündigem Rückflusskochen mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid in Wasser gegossen und die ausgefallene Substanz anschliessend aus Äthanol umkristallisiert.

2.5-Diazetoxy-2'-nitro-4'-methoxy-diphenyl kann so in Form farbloser Nadeln in einer Ausbeute von 3.4 g, d. s. 86% d. Th. erhalten werden. Schmp. 110°C .

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_7$ (345.30)

ber.	C	59.13	H	4.38	N	4.06
gef.	C	58.86	H	4.43	N	4.07

N-Analyse

E = 3.710 mg N_2 = 0.138 ml 22°C , 720 mm

CH-Analyse

E = 4.395 mg CO_2 = 9.48 mg H_2O = 1.74 mg

Darstellung des 2'-Nitro-4'-chlor-phenyl-hydrochinons (XVIII)

In eine Suspension von 3 g 2'-Nitro-4'-chlor-phenyl-benzochinon (X) und 300 ml 30proz. Methanol wird 2-3 Stunden unter Rühren Schwefeldioxyd eingeleitet und dann verschlossen über Nacht stehen gelassen. Anschliessend wird die von wenig Rückstand befreite Lösung ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des mit CaCl_2 getrockneten Äthers bleibt ein gelb-braun gefärbtes Öl zurück, welches beim Anreiben erstarrt.

Nach dem Umkristallisieren aus Chlorbenzol wird 2'-Nitro-4'-chlor-phenyl-hydrochinon (XVIII) mit einer Ausbeute von 1.8 g, d. s. 60% d. Th. in Form gelber Nadeln vom Schmp. 172°C erhalten.

Trotz des gleichen Schmelzpunktes handelt es sich nicht um Ausgangsmaterial, wie der Mischschmelzpunkt von $138-140^\circ\text{C}$, der erhöhte Wasserstoffgehalt der Analyse und die sehr gute Löslichkeit in Äthanol beweisen. Das Ausgangsmaterial ist in Äthanol sehr schwer löslich.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NO}_4\text{Cl}$ (265.65)

ber.	C	54.25	H	3.03	N	5.27
gef.	C	54.66	H	3.22	N	5.34

N-Analyse

E = 5.199 mg N_2 = 0.253 ml 25°C , 729 mm

CH-Analyse

E = 4.693 mg CO_2 = 9.40 mg H_2O = 1.35 mg

Darstellung des 2.5-Diazetoxy-2'-nitro-4'-chlor-diphenyls (XIX)

2 g 2'-Nitro-4'-chlor-phenyl-hydrochinon (XVIII) werden mit einem Gemisch von Essigsäure und Essigsäureanhydrid 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschliessend in Wasser gegossen. Das ausgefallene 2.5-Diazetoxy-2'-nitro-4'-chlor-diphenyl (XIX) wird abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert, wobei farblose Nadeln vom Schmp. 97°C erhalten werden. Die Ausbeute beträgt 2.5 g d. s. 95% d. Th.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NO}_6\text{Cl}$ (349.72)

ber.	C	54.95	H	3.46	N	4.01
gef.	C	54.97	H	3.57	N	4.09

N-Analyse

E = 3.916 mg N_2 = 0.147 ml 26°C , 726 mm

CH-Analyse

E = 4.324 mg CO_2 = 8.71 mg H_2O = 1.38 mg

Bei mehreren Wiederholungen der Acetylierung des 2'-Nitro-4'-chlor-phenyl-hydrochinons wurden stets nach der Umkristallisation aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 120°C erhalten.

Die Identität beider Verbindungen konnte durch einen Vergleich der IR-Spektren und durch eine CH-Analyse erbracht werden.



ber.	C	54.95	H	3.46
gef.	C	54.90	H	3.60

$$E = 4.822 \text{ mg} \quad \text{CO}_2 = 9.70 \text{ mg} \quad \text{H}_2\text{O} = 1.55 \text{ mg}$$

Darstellung des 2'-Nitro-5'-chlor-phenyl-hydrochinons (XX)

Das Rohprodukt, erhalten aus 2 Ansätzen zur Darstellung des 2'-Nitro-5'-chlor-phenyl-benzochinons (XI) wird in 1.2 l 30proz. Methanol suspendiert. In diese Suspension wird unter Rühren 4 Stunden Schwefeldioxyd eingeleitet und dann verschlossen 20 Stunden stehen gelassen. Anschliessend wird vom Rückstand abgetrennt, ausgeäthert, mit CaCl_2 getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers der Rückstand aus Chlorbenzol umkristallisiert. 2'-Nitro-5'-chlor-phenyl-hydrochinon (XX) wird so in Form gelber Nadeln vom Schmp. 201-203°C in einer Ausbeute von 4.5 g, d. s. 26% d. Th. erhalten.



ber.	C	54.25	H	3.03
gef.	C	54.08	H	3.02

$$E = 4.562 \text{ mg} \quad \text{CO}_2 = 9.04 \text{ mg} \quad \text{H}_2\text{O} = 1.23 \text{ mg}$$

Darstellung des 2'-Amino-4'-methyl-phenyl-hydrochinons (XXI)

- a) 5 g 2'-Nitro-4'-methyl-phenyl-hydrochinon (XIV) werden in 250 ml Äthanol gelöst, mit Raney-Nickel versetzt und auf der Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur und Normaldruck hydriert. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme wird vom Katalysator abgetrennt und die alkoholische Lösung im Vakuum bis etwa 50 ml eingeeengt. Nach Zusatz von 200 ml Wasser fällt 2'-Amino-4'-methyl-phenyl-hydrochinon (XXI) aus. Die Ausbeute beträgt 4.2 g, d. s. 98% d. Th. Schmp. 191-194°C.
- b) 5 g 2'-Nitro-4'-methyl-phenyl-benzochinon (VIII) werden in 250 ml Äthanol suspendiert und nach Zugabe von 5 ml HCl konz. und ca. 5 g 10proz. Pd/Kohle auf der Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur und Normaldruck hydriert.

Nach beendeter Hydrierung wird die salzsaure, alkoholische Lösung vom Katalysator abgetrennt und im Wasserstrahlvakuum bis zur Trockne eingengt. Es fällt dabei das Hydrochlorid des 2'-Amino-4'-methyl-phenyl-hydrochinons in farblosen Kristallen aus.

Dieses Hydrochlorid wird nun in der gerade ausreichenden Menge Wasser gelöst (etwa 50 ml) und tropfenweise, unter Rühren in eine Suspension von 5 g Natriumbikarbonat und einer Spatelspitze Natriumhydrogensulfit in 30 ml Wasser gegeben. Es fällt dabei das freie Amin aus, welches abfiltriert wird. Von noch beigemengtem Natriumbikarbonat kann leicht abgetrennt werden, wenn die Substanz in Äthanol gelöst und durch Wasser wieder gefällt wird. Schmp. 191-194°C. Die Ausbeute beträgt 3.8 g, d. s. 86% d. Th.

2'-Amino-4'-methyl-phenyl-hydrochinon konnte nicht analysenrein erhalten werden.

Darstellung des 2'-Amino-4'-methoxy-phenyl-hydrochinons (XXII)

- a) 7 g 2'-Nitro-4'-methoxy-phenyl-hydrochinon (XVI) gelöst in 150 ml Äthanol werden mit Raney-Nickel als Katalysator auf der Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur und Normaldruck hydriert.

Nach beendeter Wasserstoffaufnahme wird die klare Lösung vom Raney-Nickel abgetrennt und im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Durch Umkristallisation aus Chlorbenzol wird 2'-Amino-4'-methoxy-phenyl-hydrochinon (XXII) in farblosen Nadeln vom Schmp. 155-156°C in einer Ausbeute von 4.8 g, d. s. 80% d. Th. erhalten.

- b) 4.2 g 2'-Nitro-4'-methoxy-phenyl-benzochinon (IX), suspendiert in 100 ml Äthanol werden nach Zusatz von 5 ml HCl konz. und ca. 5 g 10proz. Pd/Kohle hydriert.

Nach beendeter Hydrierung wird vom Katalysator abgetrennt und im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Es fällt dabei das Hydrochlorid des 2'-Amino-4'-methoxy-phenyl-hydrochinons in farblosen Kristallen aus.

Dieses Salz wird nun in der gerade ausreichenden Menge Wasser gelöst und unter Rühren langsam in eine Suspension von 5 g NaHCO₃ und eine Spatelspitze NaHSO₃ in 50 ml Wasser gegeben. Es fällt dabei das freie Amin aus, welches abgesaugt wird.

Durch Umkristallisation aus Chlorbenzol wird 2'-Amino-4'-methoxy-phenyl-hydrochinon (XXII) in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 155-156°C erhalten. Die Ausbeute beträgt 2.8 g, d. s. 78% d. Th.

$C_{13}H_{13}NO_3$ (231.24)

ber.	C	67.51	H	5.66	N	6.06
gef.	C	67.72	H	5.71	N	6.02

N-Analyse

E = 5.848 mg N_2 = 0.321 ml 23°C, 723 mm

CH-Analyse

E = 4.759 mg CO_2 = 11.81 mg H_2O = 2.43 mg

Darstellung des 2.5-Diazetoxy-2'-acetyl-amino-4'-methoxy-diphenyls (XXIII)

3 g 2'-Amino-4'-methoxy-phenyl-hydrochinon (XXII) werden in einem Gemisch von Essigsäure und Essigsäureanhydrid 3 Stunden unter Rückfluss gekocht und dann in Wasser gegossen. Das ausgefallene Triazetyl-derivat kann aus Äthanol umkristallisiert werden, wobei es in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 124-125°C erhalten wird. Die Ausbeute beträgt 3.0 g, d. s. 90% d. Th.

$C_{19}H_{19}NO_6$ (357.35)

ber.	C	63.86	H	5.36
gef.	C	63.52	H	5.24

E = 4.524 mg CO_2 = 10.53 mg H_2O = 2.12 mg

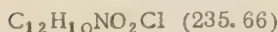
Darstellung des 2'-Amino-4'-chlor-phenyl-hydrochinons (XXIV)

a) 4.4 g 2'-Nitro-4'-chlor-phenyl-benzochinon (X) werden in 300 ml Äthanol suspendiert, mit Raney-Nickel versetzt und auf der Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff wird die alkoholische Lösung vom Raney-Nickel abgetrennt und im Wasserstrahlvakuum bis zur Trockne eingengt. Durch Umkristallisation aus Chlorbenzol kann 2'-Amino-4'-chlor-phenyl-hydrochinon (XXIV) in farblosen Nadeln vom Schmp. 186-188°C erhalten werden. Die Ausbeute beträgt 3.1 g, d. s. 79% d. Th.

b) Ganz analog verläuft die Darstellung dieser Verbindung aus 2'-Nitro-4'-chlor-phenyl-hydrochinon (XVIII). Die Ausbeute beträgt hier aus 3 g eingesetztem Produkt 2 g, d. s. 80% d. Th.

c) 3.4 g 2'-Nitro-4'-chlor-phenyl-benzochinon (X) werden in 200 ml Äthanol suspendiert und nach Zugabe von 3.5 ml HCl konz. und ca. 5 g 10proz. Pd/Kohle auf der Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur und Normaldruck

hydriert. Nach beendeter Hydrierung wird die klare, gelblich gefärbte Lösung vom Katalysator abgetrennt und im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der schwach bräunlich gefärbte Rückstand, 2'-Amino-4'-chlor-phenyl-hydrochinon-hydrochlorid, wird nun in der gerade ausreichenden Menge Wasser gelöst, filtriert und langsam unter Rühren in eine Suspension von 3 g Natriumbikarbonat, einer Spatelspitze Natriumhydrogensulfit und 20 ml Wasser gegeben. Es fällt dabei das erwartete 2'-Amino-4'-chlor-phenyl-hydrochinon (XXIV) farblos aus. Nach der Umkristallisation aus Chlorbenzol wird das Produkt in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 186-188°C erhalten. Die Ausbeute beträgt 1.8 g, d. s. 59% d. Th.



ber. N 5.94

gef. N 6.04

$$E = 4.408 \text{ mg} \quad \text{N}_2 = 0.236 \text{ ml} \quad 26^\circ\text{C} \quad 751 \text{ mm}$$

Darstellung des 2'-Amino-5'-chlor-phenyl-hydrochinons (XXV)

4 g 2'-Nitro-5'-chlor-phenyl-hydrochinon (XX) suspendiert in 200 ml Äthanol nehmen nach Zusatz von Raney-Nickel bei der katalytischen Hydrierung in wenigen Minuten die berechnete Menge Wasserstoff auf. Nach beendeter Hydrierung wird die alkoholische Lösung vom Katalysator abfiltriert und im Vakuum eingengt, wobei ein rot-braun gefärbtes Öl zurückbleibt, welches beim Anreiben erstarrt.

Nach dem Umkristallisieren aus Chlorbenzol wird 2'-Amino-5'-chlor-phenyl-hydrochinon (XXV) in farblosen Nadeln vom Schmp. 176°C erhalten. Die Ausbeute beträgt 3.0 g, d. s. 83% d. Th.



ber. C 61.16 H 4.28

gef. C 60.74 H 4.41

$$E = 4.547 \text{ mg} \quad \text{CO}_2 = 10.12 \text{ mg} \quad \text{H}_2\text{O} = 1.79 \text{ mg}$$

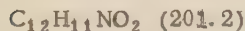
Darstellung des 2'-Amino-phenyl-hydrochinons (XXVI)

6 g 2'-Nitro-phenyl-benzochinon (VII) werden in 300 ml Äthanol suspendiert und nach Zugabe von 6 ml HCl konz. (etwas mehr als die doppelte der zur Salzbildung des entstehenden Amins notwendigen Menge) und ca. 6-7 g 10proz. Pd/Kohle bei Zimmertemperatur und Normaldruck hydriert. Wenn die genügende Menge Katalysator zugegeben worden ist, wird die berechnete Menge Wasserstoff

(2.41) in wenigen Minuten aufgenommen. Anschliessend wird die salzsaure alkoholische Lösung vom Katalysator abgetrennt und im Vakuum bis beinahe zur Trockne eingeeengt. Es fällt dabei das Hydrochlorid des 2'-Amino-phenyl-hydrochinons in farblosen, manchmal auch schwach rötlich gefärbten Kristallen aus, welche einen Zersetzungspunkt von 200-205°C zeigen (Sublimation ab 180°C in schönen langen farblosen Nadeln). Dieses Aminhydrochlorid ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich dagegen in Benzol, Chlorbenzol, Aceton und Äther. Bei längerem Stehen an der Luft zersetzt es sich unter Braunfärbung.

Das bei dieser Reaktion erhaltene Aminhydrochlorid wird nun in der gerade ausreichenden Menge Wasser gelöst und unter Rühren langsam in eine Suspension von 5 g Natriumbikarbonat, einer Spatelspitze Natriumhydrogensulfit und 30 ml Wasser eingetropft. 2'-Amino-phenyl-hydrochinon (XXVI) fällt dabei dunkelbraun aus. Es wird sofort in Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat unter Zusatz von etwas Natriumhydrogensulfit getrocknet. Anschliessend wird der Äther abdestilliert. Als Rückstand bleibt ein bräunlich gefärbtes Öl, welches beim Anreiben erstarrt.

Durch Umkristallisation aus Chlorbenzol wird 2'-Amino-phenyl-hydrochinon (XXVI) in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 149°C erhalten. Die Ausbeute beträgt 4.3 g, d. s. 80% d. Th.



ber.	C	71.62	H	5.50	N	6.96
gef.	C	71.96	H	5.44	N	7.00

N-Analyse

$$E = 4.058 \text{ mg} \quad \text{N}_2 = 0.258 \text{ ml} \quad 23^\circ\text{C}, \quad 726 \text{ mm}$$

CH-Analyse

$$E = 3.821 \text{ mg} \quad \text{CO}_2 = 10.076 \text{ mg} \quad \text{H}_2\text{O} = 1.858$$

Darstellung des Tribenzoylderivates des 2'-Amino-phenyl-hydrochinons (XXVII)

3 g 2'-Amino-phenyl-hydrochinon (XXVI) werden in einer Lösung von 9 g Na_2CO_3 in 150 ml Wasser suspendiert und unter Rühren mit 9 ml Benzoylchlorid versetzt. Nach ca. 2 Stunden wird das feste Produkt von der wässrigen Lösung abgetrennt, mit Sodalösung behandelt und anschliessend aus Äthanol umkristallisiert. Das Tribenzoylderivat des 2'-Amino-phenyl-hydrochinons wird dadurch in Form farbloser blättriger Kristalle vom Schmp. 159°C erhalten. Die Ausbeute beträgt 6.6 g, d. s. 86% d. Th.

$C_{33}H_{23}NO_5$ (513.5)

ber. N 2.73

gef. N 2.98

E = 6.032 mg N_2 = 0.164 ml $23^\circ C$, 724 mm

Darstellung des 3-Oxy-carbazols (XXVIII)

- a) 10 g 2'-Nitro-phenyl-benzochinon (VII) gelöst in 350 ml Äthanol werden auf der Schüttelmaschine mit Raney-Nickel als Katalysator bei Zimmertemperatur hydriert. Die Hydrierung geht sehr glatt, so dass die theoretische Menge von 3.9 l Wasserstoff schnell aufgenommen ist. Nun wird vom Raney-Nickel abgetrennt und die alkoholische Lösung des 3-Oxy-carbazols (XXVIII) im Vakuum zur Trockne eingedampft. Es scheidet sich dabei 3-Oxy-carbazol in Form blättriger Kristalle ab, welche vorteilhaft aus Toluol, Chloroform oder Eisessig umkristallisiert werden können. Die Ausbeute beträgt nach der Reinigung 6.8 g, d. s. 85% d. Th.
Schmp. $260-261^\circ C$ (Eisessig).
- b) 5'g-Nitro-phenyl-hydrochinon (XII) werden in 250 ml Äthanol gelöst und auf der Schüttelmaschine mit Raney-Nickel als Katalysator hydriert. Nach Aufnahme der theoretischen Menge Wasserstoff von 1.4-1.5 l wird vom Katalysator abgetrennt und der Alkohol im Vakuum abdestilliert. Auf diese Weise wird 3-Oxy-carbazol (XXVIII) als Rückstand in einer Ausbeute von 3.5 g, d. s. 88% d. Th. erhalten. Schmp. $260-261^\circ C$.
- c) 3 g 2'-Amino-phenyl-hydrochinon (XXVI) werden in 100 ml Äthanol gelöst und in der Siedehitze mit einer Spatelspitze $FeCl_3$ versetzt. Die Lösung färbt sich dabei sofort dunkelbraun bis schwarz. Anschliessend wird noch einige Minuten unter Rückfluss erhitzt und nach kurzem Aufkochen der Lösung mit Aktivkohle filtriert und mit 500 ml Wasser versetzt, wodurch 3-Oxy-carbazol (XXVIII) ausgefällt wird. Die Ausbeute beträgt 2.6 g, d. s. 98% d. Th.
Schmp. $260-261^\circ C$ (Eisessig).
- 3 g 2'-Amino-phenyl-hydrochinon (XXVI) werden in 100 ml Äthanol gelöst, mit etwas Raney-Nickel versetzt und eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur ohne Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Anschliessend wird vom Katalysator abgetrennt und die alkoholische Lösung bis auf 20-30 ml eingengt. Nach Zusatz einer genügenden Menge Wasser scheidet sich 3-Oxy-carbazol (XXVIII) in quantitativer Ausbeute (2.7 g) ab. Schmp. $260-261^\circ C$ (Eisessig).

$C_{12}H_9NO$ (183.2).

ber. C 78.67 H 4.95

gef. C 78.77 H 4.93

$E = 4.203 \text{ mg } CO_2 = 12.133 \text{ mg } H_2O = 1.852 \text{ mg}$

3-Oxy-carbazol (XXVIII) ist bei 1 mm Druck und 170-200°C gut sublimierbar. Es zeigt keinerlei Lufoxydations- oder Lichtempfindlichkeit. Es ist bei Zimmertemperatur gut löslich in Alkohol und Aceton, ebenso in heissem Toluol, Chloroform oder Eisessig. Schlecht löslich ist es in Äther, Benzol und Wasser.

Darstellung des 3-Acetoxy-carbazols (XXIX)

Das Acetylderivat des 3-Oxy-carbazols kann durch mehrstündiges Erhitzen einer Lösung von 3-Oxy-carbazol (XXVIII) in einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid auf dem Dampfbad dargestellt werden. Anschliessend wird in Wasser gegossen, wobei das Acetylderivat ausfällt. Es kann aus wenig Methanol umkristallisiert werden und zeigt einen Schmp. von 191-192°C. Es ist gut löslich in Äther, Benzol und Eisessig.

$C_{14}H_{11}NO_2$ (225.2)

ber. C 74.65 H 4.92

gef. C 74.69 H 5.13

$E = 4.180 \text{ mg } CO_2 = 11.441 \text{ mg } H_2O = 1.917 \text{ mg}$

Darstellung des 2-Methyl-6-oxy-carbazols (XXX)

a) 5 g 2'-Nitro-4'-methyl-phenyl-benzochinon (VIII) werden in 200 ml Äthanol suspendiert, mit Raney-Nickel versetzt und auf der Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur hydriert. Sobald die berechnete Menge Wasserstoff (1.8 l) aufgenommen ist, wird vom Raney-Nickel abgetrennt und die alkoholische Lösung bis etwa 40 ml eingeeengt. Nach Zugabe von 100 ml Wasser fällt 2-Methyl-6-oxy-carbazol (XXX) kristallin aus. Durch Umkristallisation aus Chlorbenzol oder 50proz. Essigsäure kann 2-Methyl-6-oxy-carbazol (XXX) rein in Form farbloser Blättchen erhalten werden. Die Ausbeute beträgt 4.0 g, d. s. 98% d. Th..
Zersetzungspunkt: 250-253°C (färbt sich langsam ab 230°C dunkel). Das Rohprodukt schmilzt zu etwa 10-15% bei 194°C. Dieser Anteil wird jedoch beim weiteren Erhitzen wieder fest.

b) Werden 3 g 2'-Amino-4'-methyl-phenyl-hydrochinon (XXI) kurze Zeit in Chlorbenzol am Rückfluss gekocht und dann abgekühlt, so bildet sich 2-Methyl-6-oxy-carbazol (XXX) in 95proz. Ausbeute (2.6 g). Bei Zusatz

von Aktivkohle, auch eisenfreier, wird das Carbazolderivat sofort in reiner Form erhalten. Zersetzungspunkt: 250-253°C. 2-Methyl-6-oxy-carbazol (XXX) ist gut löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, mässig löslich in Benzol und Petroläther und unlöslich in Wasser.

$C_{13}H_{11}NO$ (197.23)

ber.	C	79.16	H	5.62	N	7.10
gef.	C	78.93	H	5.73	N	7.26

N-Analyse

E = 4.906 mg N_2 = 0.323 ml 22°C, 725 mm

CH-Analyse

E = 4.436 mg CO_2 = 12.83 mg H_2O = 2.27 mg

Darstellung des Diazetylderivates des 2-Methyl-6-oxy-carbazols (XXXI)

3 g 2-Methyl-6-oxy-carbazol (XXX) werden in einem Gemisch von Essigsäure und Essigsäureanhydrid 3 Stunden unter Rückfluss gekocht und dann in einen Überschuss von Wasser gegossen. Das so ausgefällte Diazetylderivat des 2-Methyl-6-oxy-carbazols wird durch Umkristallisation aus verdünntem Methanol in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 148-149°C erhalten.

$C_{17}H_{15}NO_3$ (281.30)

ber.	C	72.58	H	5.37	N	4.98
gef.	C	72.18	H	5.44	N	5.02

N-Analyse

E = 6.100 mg N_2 = 0.278 ml 23°C, 727 mm

CH-Analyse

E = 4.280 mg CO_2 = 11.32 mg H_2O = 2.08 mg

Darstellung des 2-Methoxy-6-oxy-carbazols (XXXII)

a) 8.3 g 2'-Nitro-4'-methoxy-phenyl-benzochinon (IX) werden in 300 ml Äthanol suspendiert, mit Raney-Nickel versetzt und auf der Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur und Normaldruck hydriert. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme wird die rotbraune Lösung vom Raney-Nickel abgetrennt und im Wasserstrahlvakuum bis etwa 50 ml eingeeengt. Nach Zusatz von Wasser scheidet sich ein farbloses Produkt, ein Gemisch von 2-Methoxy-6-oxy-

carbazol (XXXII) und 2'-Amino-4'-methoxy-phenyl-hydrochinon (XXII) in einer Gesamtausbeute von 6.1 g aus.

Diese beiden Reaktionsprodukte können durch fraktionierte Fällung mit Wasser aus einer methanolischen Lösung getrennt werden, wobei 2'-Amino-4'-methoxy-phenyl-hydrochinon (XXII) in verdünntem Methanol leichter löslich ist.

Nach dieser Trennung wird 2'-Amino-4'-methoxy-phenyl-hydrochinon (XXII) nach dem Umkristallisieren aus Chlorbenzol in einer Ausbeute von 1.7 g, d. s. 25% d. Th. erhalten. Schmp. 155-156°C.

2-Methoxy-6-oxy-carbazol (XXXII) kann aus Eisessig umkristallisiert werden. Es kristallisiert in Form farbloser Blättchen vom Zersetzungspunkt 247-250°C. Die Ausbeute beträgt 1.0 g, d. s. 15% d. Th.

- b) Werden 6 g 2'-Amino-4'-methoxy-phenyl-hydrochinon (XXII) 3-4 Stunden in einem Ölbad auf 190-200°C erhitzt, so bildet sich 2-Methoxy-6-oxy-carbazol (XXXII) nach dem Umkristallisieren aus Eisessig in einer Ausbeute von 0.9 g, d. s. 16% d. Th. Zersetzungspunkt 247-250°C.

2g 2'-Amino-4'-methoxy-phenyl-hydrochinon (XXII) werden in 25 ml Methanol gelöst und nach Zugabe von ca. 5-10 mg FeCl₃ kurz auf 50°C erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Lösung in einen Überschuss Wasser gegossen und der dabei entstandene Niederschlag abgesaugt. Der Rückstand wird getrocknet und aus Chlorbenzol umkristallisiert, wobei 2-Methoxy-6-oxy-carbazol (XXXII) in einer Ausbeute von 0.9 g, d. s. 50% d. Th. erhalten wird. Z. P. 247-250°C.

3. 5 g 2'-Amino-4'-methoxy-phenyl-hydrochinon (XXII) werden in einer genügenden Menge Chlorbenzol in der Siedehitze gelöst und mit 2-3 gehäuf-ten Spatelspitzen Aktivkohle versetzt. Nach nochmaligem Aufkochen wird filtriert. Das so gebildete 2-Methoxy-6-oxy-carbazol (XXXII) kristallisiert beim Erkalten der Lösung aus.

Die Ausbeute beträgt 1.8 g, d. s. 57% d. Th.

Zersetzungspunkt: 247-250°C.

2-Methoxy-6-oxy-carbazol (XXXII) ist gut löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich ist es in Äther, Benzol, Petroläther und Wasser.

C₁₃H₁₁NO₂ (213.23)

ber.	C	73.22	H	5.20	N	6.57
gef.	C	73.82	H	5.35	N	6.61

N-Analyse

E = 4.981 mg N₂ = 0.300 ml 23°C, 723 mm

CH-Analyse

E = 4.898 mg CO₂ = 13.25 mg H₂O = 2.34 mg

Darstellung des 2-Chlor-6-oxy-carbazols (XXXIII)

Werden 3 g 2'-Amino-4'-chlor-phenyl-hydrochinon (XXIV) in der gerade ausreichenden Menge Chlorbenzol in der Siedehitze gelöst, mit ca. 3 Spatelspitzen Aktivkohle versetzt und nach nochmaligem Aufkochen durch ein Faltenfilter filtriert, so wird nach dem Erkalten der Mutterlauge 2-Chlor-6-oxy-carbazol (XXXIII) in farblosen Blättchen erhalten. Die Ausbeute beträgt 2.4 g, d. s. 86% d. Th. Schmp. 237°C (sublimiert ab ca. 150°C).

2-Chlor-6-oxy-carbazol (XXXIII) ist gut löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, unlöslich dagegen in Benzol, Petroläther und Wasser.

$C_{12}H_8NOCl$ (217.65)

ber. N 6.44

gef. N 6.74

E = 3.778 mg N_2 = 0.232 ml 22°C 721 mm

Darstellung des 3-Chlor-6-oxy-carbazols (XXXIV)

3.5 g 2'-Amino-5'-chlor-phenyl-hydrochinon (XXV) werden in 75 ml Methanol gelöst und nach Zugabe von ca. 10 mg $FeCl_3$ auf dem Wasserbad kurz auf 50°C erwärmt und dann in einen Überschuss Wasser gegossen. Das ausgefallene 3-Chlor-6-oxy-carbazol (XXXIV) wird abgesaugt, getrocknet und aus Chlorbenzol umkristallisiert, wodurch es in Form farbloser Blättchen vom Schmp. 224-225°C erhalten wird.

Die Ausbeute beträgt 2.5 g, d. s. 77% d. Th.

3-Chlor-6-oxy-carbazol (XXXIV) ist gut löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, mässig löslich in Benzol und unlöslich in Petroläther und Wasser.

$C_{12}H_8NOCl$ (217.65)

ber. C 66.22 H 3.70 N 6.44

gef. C 66.82 H 3.96 N 6.69

N-Analyse

E = 4.707 mg N_2 = 0.283 ml 28°C 746 mm

CH-Analyse

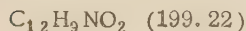
E = 4.750 mg CO_2 = 11.63 H_2O = 1.68

Darstellung des 3. 6-Dioxy-carbazols (XXXV)

Zu einer heissen Lösung von 7. 2 g 2. 2'-Diamino-5. 5'-dioxy-diphenyl in der gerade ausreichenden Menge Methanol werden 100 mg FeCl_3 , gelöst in 5 ml Methanol, gegeben. Die Lösung die sich dabei sofort schwarz färbt, wird nun noch 20 Minuten unter Rückfluss gekocht und anschliessend auf dem Wasserbad auf etwa 20 ml eingeeengt. Der Rückstand wird mit einem Überschuss Wasser versetzt und das dadurch ausgefallte dunkelbraune Produkt abgesaugt. Durch Umkristallisation aus 80proz. Essigsäure mit Aktivkohlezusatz wird das gesuchte 3. 6-Dioxy-carbazol in schönen grau-blauen, metallisch glänzenden Blättchen vom Zersetzungspunkt $300-303^\circ\text{C}$ erhalten.

Die Ausbeute beträgt 2. 0 g, d. s. 30% d. Th.

3. 6-Dioxy-carbazol (XXXV) ist leicht löslich in Alkohol und schwer bzw. unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform, Benzol und Toluol.



ber. N 7.03

gef. N 7.14

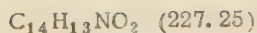
$$\text{E} = 4.139 \text{ mg } \text{N}_2 = 0.265 \text{ ml } 18^\circ\text{C } 723 \text{ mm}$$

Wird 3. 6-Dioxy-carbazol in Methanol gelöst, so färbt sich die Lösung nach Zusatz von wenig verdünnter Natronlauge von der Oberfläche her zunehmend blau bis es ein schönes sattes Blau erreicht hat. Es handelt sich dabei offensichtlich um eine Luftydation des 3. 6-Dioxy-carbazols. Nach mehrstündigem Stehen am Licht verblasst die Farbe allmählich. Ein Oxydationsprodukt des 3. 6-Dioxy-carbazols konnte jedoch nicht isoliert werden.

Darstellung des 3. 6-Dimethoxy-carbazols (XXXVI)

1. 5 g 3. 6-Dioxy-carbazol (XXXV) werden in einem kleinen Schliffkolben in 30 ml 2n Natronlauge gelöst und unter kräftigem Schütteln nach und nach mit 4. 5 g Dimethylsulfat versetzt. Nach beendeter Reaktion wird noch ca. 30 Minuten auf dem Dampfbad erwärmt. Das ausgefallene 3. 6-Dimethoxy-carbazol (XXXVI) wird nach dem Erkalten abgesaugt und aus verdünntem Methanol umkristallisiert. Es wird dabei in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 114°C erhalten. Die Ausbeute beträgt 1. 6-1. 7 g, d. s. 97% d. Th.

3. 6-Dimethoxy-carbazol (XXXVI) ist leicht löslich in Benzol, Toluol und Alkohol, unlöslich dagegen in Ligroin und Wasser.



ber. N 6.17

gef. N 6.48

E = 5.056 mg N₂ = 0.299 ml 22°C, 720 mm

Darstellung des 2.2'-Diamino-5.5'-dimethoxy-diphenyls (XXXVII)

7 g 2.2'-Dinitro-5.5'-dimethoxy-diphenyl werden in 200 ml Äthanol gelöst und auf der Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff und Raney-Nickel als Katalysator hydriert. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme wird vom Raney-Nickel abfiltriert und die Lösung auf dem Dampfbad bis auf ca. 40 ml eingeengt. Beim Erkalten der Lösung wird 2.2'-Diamino-5.5'-dimethoxy-diphenyl (XXXVII) in langen farblosen Nadeln vom Schmp. 114°C in einer Ausbeute von 5.1 g, d. s. 91% d. Th. erhalten.



ber. N 11.47

gef. N 11.21

E = 4.420 mg N₂ = 0.454 21°C 714 mm

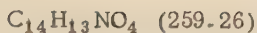
Versuch zur Darstellung von 3.6-Dimethoxy-carbazol (XXXVI) aus 2.2'-Diamino-5.5'-dimethoxy-diphenyl (XXXVII)

2.2'-Diamino-5.5'-dimethoxy-diphenyl (XXXVII) wird nach der gleichen Methode mit FeCl₃ behandelt, wie dies bei der Darstellung des 3.6-Dioxy-carbazols (XXXV) beschrieben ist. Es wird dabei das Ausgangsmaterial zurück-erhalten.

2.2'-Diamino-5.5'-dimethoxy-diphenyl (XXXVII) hat den gleichen Schmp. von 114°C wie das erwartete 3.6-Dimethoxy-carbazol (XXXVI). Ein Unterschied besteht jedoch in der leichten Löslichkeit des 2.2'-Diamino-5.5'-dimethoxy-diphenyls in verdünnter Salzsäure. 3.6-Dimethoxy-carbazol ist in verdünnter Salzsäure unlöslich.

Darstellung des 2.5-Dimethoxy-2'-nitro-diphenyls (XXXVIII)

3 g 2'-Nitro-phenyl-hydrochinon (VII) werden in 25 ml 33proz. KOH gelöst und in einem kleinen Schliffkolben nach und nach mit insgesamt 11 ml Dimethylsulfat umgesetzt. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wird das gebildete 2.5-Dimethoxy-2'-nitro-diphenyl (XXXVIII) abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Es wird dadurch in derben gelben Nadeln vom Schmp. 100°C erhalten. Die Ausbeute beträgt 3.3 g, d. s. 98% d. Th.



ber. N 5.40

gef. N 5.63

E = 8.967 mg N_2 = 0.456 ml 19°C , 720 mm

Darstellung des 2. 5-Dimethoxy-2'-amino-diphenyls (XXXIX)

2 g 2. 5-Dimethoxy-2'-nitro-diphenyl (XXXVIII) werden in Äthanol gelöst und nach der üblichen Methode mit Raney-Nickel als Katalysator hydriert. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme (0.52 l) wird die farblose Lösung vom Raney-Nickel abgetrennt und auf dem Wasserbad bis auf etwa 10 ml eingeeengt. Nach Zusatz von etwa 5 ml Wasser scheidet sich ein farbloses Öl ab, welches jedoch bald erstarrt. Die Substanz zeigt nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Methanol einen Schmp. von $70-71^\circ\text{C}$.

Die Ausbeute beträgt 1.7 g, d. s. 98% d. Th.



ber. N = 6.11

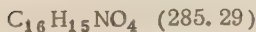
gef. N = 5.97

E = 8.895 mg N_2 = 0.481 ml 21°C , 723 mm

Darstellung des 2. 5-Diazetoxy-2'-amino-diphenyls (XL)

4.7 g 2. 5-Diazetoxy-2'-nitro-diphenyl werden in 300 ml Äthanol suspendiert und mit Raney-Nickel als Katalysator bei Zimmertemperatur hydriert. Nach Aufnahme der theoretischen Menge Wasserstoff von 1.0 l wird die alkoholische Lösung vom Raney-Nickel abgetrennt und im Vakuum eingeeengt. Es fällt dabei 2. 5-Diazetoxy-2'-amino-diphenyl (XL) aus, welches aus Methanol umkristallisiert werden kann.

Schmp. 185°C . Die Ausbeute beträgt 3.5 g, d. s. 84% d. Th.



ber. C 67.36 H 5.30

gef. C 67.12 H 5.39

E = 4.318 mg CO_2 = 10.62 mg H_2O = 2.08 mg

Darstellung des 2. 5-Diazetoxy-2'-amino-4'-methoxy-diphenyls (XLI)

4. 5 g 2. 5-Diazetoxy-2'-nitro-4'-methoxy-diphenyl (XVII) werden in 150 ml Äthanol suspendiert, mit Raney-Nickel versetzt und auf der Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur und Normaldruck hydriert.

Nach beendeter Wasserstoffaufnahme wird vom Katalysator abgetrennt und die äthanolische Lösung bis 40 ml eingeeengt. Beim Abkühlen fällt 2. 5-Diazetoxy-2'-amino-4'-methoxy-diphenyl (XLI) in Form farbloser Blättchen vom Schmp. 192°C aus.

Es kann aus Äthanol umkristallisiert werden.

Die Ausbeute beträgt 3. 3 g, d. s. 80% d. Th.

$C_{17}H_{17}NO_5$ (315. 31)

ber.	C	64. 75	H	5. 43	N	4. 44
gef.	C	65. 18	H	5. 37	N	4. 24

N-Analyse

E = 5. 597 mg N_2 = 0. 217 ml 23°C, 721 mm

CH-Analyse

E = 4. 518 mg CO_2 = 10. 79 mg H_2O = 2. 17 mg

Darstellung des 2. 5-Diazetoxy-2'-amino-4'-chlor-diphenyls (XLII)

6 g 2. 5-Diazetoxy-2'-nitro-4'-chlor-diphenyl (XIX) werden in 200 ml Äthanol suspendiert, mit Raney-Nickel versetzt und bei Zimmertemperatur und Normaldruck hydriert. Anschliessend wird die klare alkoholische Lösung im Vakuum bis etwa 50 ml eingeeengt und dann mit einem Überschuss Wasser versetzt, wodurch das Reaktionsprodukt kristallin ausgefällt wird. Nach der Umkristallisation aus verdünntem Methanol wird 2. 5-Diazetoxy-2'-amino-4'-chlor-diphenyl (XLII) als farblose Substanz erhalten, welche einen Schmp. von 194°C zeigt. Bei 162°C besitzt die Verbindung einen Umwandlungspunkt, wobei sie sich von ursprünglich fein verfilzten farblosen Nadeln in grossflächige Blättchen umwandelt.

$C_{16}H_{14}NO_4Cl$ (319. 74)

ber.	C	60. 09	H	4. 41	N	4. 38
gef.	C	59. 86	H	4. 50	N	4. 50

N-Analyse

E = 4. 084 mg N_2 = 0. 164 ml 27°C, 749 mm

CH-Analyse

E = 4. 504 mg CO_2 = 9. 88 mg H_2O = 1. 81 mg

Bei der Acetylierung dieser Verbindung entsteht das Triazetylderivat des 2'-Amino-4'-chlor-phenyl-hydrochinons (XLIII), welches nach der Umkristallisation aus verdünntem Methanol einen Schmp. von 127-128°C zeigt.



ber. C 59.75 H 4.46

gef. C 59.01 H 4.45

E = 4.523 mg CO₂ = 9.78 mg H₂O = 1.80 mg

Darstellung des 2-Nitro-2'-methoxy-diphenyls (XLIV)

In einen 150 ml Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler mit Calciumchloridröhrchen werden 50 g aktiviertes Kupferpulver, 25 g o-Jodanisol und 20 ml destilliertes Dimethylformamid gegeben. In diese Suspension wird, während auf dem Ölbad (190-200°C) unter Rückfluss gekocht wird, tropfenweise eine Lösung von 30 g o-Nitrochlorbenzol in 40 ml destilliertem Dimethylformamid während einer Stunde zugegeben. Anschliessend wird noch 2½ Stunden unter Rückfluss gekocht. Während der gesamten Reaktionszeit von 3½ Stunden wird natürlich heftig gerührt. Nach beendeter Reaktion wird die schon etwas abgekühlte Dimethylformamidlösung vom Kupfer abgesaugt und mit Dimethylformamid nachgewaschen. Die vereinigten Dimethylformamidlösungen werden nun in etwa 600-800 ml Wasser gegossen und das abgeschiedene Öl anschliessend ausgeäthert. Der Äther wird abdestilliert und der Rückstand anschliessend im Ölbad unter Wasserstrahlvakuum abgezogen. Es wird dabei alles abdestilliert was bis 140-150°C übergeht. Die Hauptmenge destilliert bei etwa 125°C. Der Destillationsrückstand, das gesuchte 2-Nitro-2'-methoxy-diphenyl (XLIV) wird aus wenig Äthanol umkristallisiert. Schmp. 82°C. Die Ausbeute beträgt 7.5 g, d. s. 31% d. Th.



ber. N 6.11

gef. N 6.23

E = 7.709 mg N₂ = 0.442 ml 23°C, 717 mm

Darstellung des 2-Amino-2'-methoxy-diphenyls (XLV)

2 g 2-Nitro-2'-methoxy-diphenyl (XLIV) werden in 100 ml Äthanol gelöst und mit Raney-Nickel als Katalysator nach der üblichen Weise hydriert. Nach beendeter Hydrierung wird die alkoholische Lösung vom Katalysator abgetrennt und mit Wasser versetzt. 2-Amino-2'-methoxy-diphenyl (XLV) scheidet sich

dabei in farblosen Kristallen vom Schmp. 67-68°C in quantitativer Ausbeute ab (1.73 g).

L. MASCARELLI, D. GATTI (26) stellten diese Verbindung durch Reduktion mittels Zinn und Salzsäure dar. Sie geben jedoch irrtümlich den Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials von 80-81°C an.

Darstellung des 2-Nitro-2'-oxy-diphenyls (XLVI)

1. 8 g 2-Nitro-2'-methoxy-diphenyl (XLIV), gelöst in 15 ml Essigsäureanhydrid, werden vorsichtig unter Kühlung mit 15 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure versetzt und anschliessend 50 Stunden auf 85-90°C erhitzt.

Nach Ablauf dieser Reaktionszeit wird die noch heisse Reaktionslösung in ca. 300 ml Wasser gegossen und mehrere Stunden, am besten über Nacht, stehen gelassen. Das erwartete Produkt wird dabei in Form gelb-brauner Nadeln vom Schmp. 133-139°C erhalten.

Die Ausbeute beträgt 1.52 g, d. s. 90% d. Th.

Diese Hydrolyse verläuft negativ, wenn der Methyläther (XLIV) mit folgenden Substanzen am Rückfluss gekocht wird:

- a) HBr/Essigsäureanhydrid,
- b) AlCl_3 /Benzol,
- c) HBr/Phenol.

Darstellung des 2-Amino-2'-oxy-diphenyls (XLVII)

1. 5 g 2-Nitro-2'-oxy-diphenyl (XLVI), gelöst in 100 ml Äthanol, werden mit Raney-Nickel als Katalysator bei Zimmertemperatur und Normaldruck auf der Schüttelmaschine hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff wird die alkoholische Lösung vom Raney-Nickel abgetrennt und anschliessend im Wasserstrahlvakuum eingeeengt. Es bleibt dabei ein Öl zurück, welches nicht kristallin erhalten werden konnte.

Die Ausbeute ist quantitativ.

Dieses 2-Amino-2'-oxy-diphenyl (XLVII) ist leicht löslich, sowohl in verdünnten Laugen wie Säuren, ferner in Alkohol, Chloroform, Benzol, Toluol, Äther, Eisessig und Ameisensäure, unlöslich ist diese Substanz in Ligroin und Cyclohexan.

Das Hydrochlorid, dargestellt durch Lösen des 2-Amino-2'-oxy-diphenyls (XLVII) in Äther und Fällen mit HCl, ist schwach rötlich und zeigt einen Zersetzungspunkt von 210-215°C. Es kann durch Sublimation gereinigt werden.



ber. N 6.74 gef. N 6.25

E = 3.321 mg N_2 = 0.191 ml 26°C 723 mm.

Literaturverzeichnis

1. W. Borsche, D. Rantscheff, Ann. 379, 176 (1911)
2. G. M. Badger, W. F. H. Sasse, J. Chem. Soc. 1957/4
3. F. Ullmann, J. Bielecki, Ber. 34, 2176 (1901)
4. F. Ullmann, L. Frenzel, Ber. 38, 725 (1905)
5. F. R. Shaw, E. E. Turner, J. Chem. Soc. 1933, 139
6. S. D. Ross, G. J. Kahan, W. A. Leach, J. Am. Chem. Soc. 74, 4122 (1952)
7. J. C. Everett, W. C. J. Ross, J. Chem. Soc. 1949, 1981
8. E. Täuber, Ber. 24, 3085 (1891)
9. G. M. Badger, J. H. Seidler, B. Thomson, J. Chem. Soc. 1951, 3207
10. F. Ullmann, P. Dieterle, Ber. 37, 25 (1904)
11. F. E. King, T. J. King, J. Chem. Soc. 1945, 824
12. E. Täuber, Ber. 24, 3083 (1891)
13. H. C. Watermann, D. L. Vivian, J. Org. Chem. 14, 289 (1949)
14. E. C. Kleiderer, R. Adams, J. Am. Chem. Soc. 55, 4225 (1933)
15. Organic Syntheses 31, 45
Organic Syntheses 32, 23
16. G. Wendt, Ber. 75, 427 (1942)
17. J. Radell, L. Spialter, J. Hollander, J. Org. Chem. 21, 1051 (1956)
18. G. Cohn, Die Carbazolgruppe (Georg Thieme, Leipzig 1919)
N. Campbell, B. M. Barclay, Chem. Rev. 40, 359 (1947)
Elderfield, Vol. 3, 291 (1952)
A. Soffler, D. Ginsburg, Nature 172, 820 (1953)
19. F. Günther, Friedl. 17, 557 (1930)
20. D. E. Kvalnes, Am. Chem. Soc. 56, 2478 (1934)
21. K. Schimmelschmidt, Ann. 566, 184-206 (1950)
22. J. Dobas, Chem. Listy, 46, 277-280 (1952)
23. O. Ruf, V. Stein, Ber. 34, 1683 (1901)
D. R. P. ref. Z. B. 1935 I 2733
H. Schmid, P. Karrer, Helv. Chim. Acta, 29, 573-581 (1946)
W. Borsche, Ann. 359, 65 (1908)
H. Milne, M. L. Tomlinson, J. Chem. Soc. 1952, 2789
D. R. P. ref. Z. B. 1943 I 1001
E. Täuber, Ber. 26, 1703 (1893)
St. v. Niementowski, Ber. 34, 3331 (1901)
24. Handbuch, Landolt-Börnstein
25. E. E. Ross, unveröffentlichte Arbeit
26. L. Mascarelli, D. Gatti, Atti Congresso naz. Chim. pura Appl. 4
503-505 (1933)

Lebenslauf

Am 5. 6. 1930 wurde ich als Sohn des Telegrafeneroberwerkmeisters Max Schwarz und seiner Ehefrau Maria in Garmisch-Partenkirchen geboren. Von 1936-1940 besuchte ich die Volksschule in München und anschliessend die Oberrealschule in München und Ingolstadt/Donau. Im Juli 1949 legte ich die Reifeprüfung an der Oberrealschule in Ingolstadt ab. Im Wintersemester 1949/50 wurde ich an der Universität München zum Chemiestudium zugelassen. Im Juni 1953 legte ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im September 1955 das Diplom-Chemiker-Hauptexamen ab. Daran anschliessend arbeitete ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Stetter bis April 1957 an meiner Diplom-Arbeit und bis April 1958 an der vorliegenden Doktor-Arbeit.

